BAU EINER HOCHDRUCKAPPARATUR FÜR OPTISCHE DOPPELBRECHUNGSMESSUNGEN ZUR UNTERSUCHUNG STRUKTURELLER UND MAGNETISCHER PHASENÜBERGÄNGE

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

der Fakultät für Physik
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Wulf Krüger
aus Magdeburg

1980

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548921_0009

BAU EINER HOCHDRUCKAPPARATUR FÜR OPTISCHE DOPPELBRECHUNGSMESSUNGEN ZUR UNTERSUCHUNG STRUKTURELLER UND MAGNETISCHER PHASENÜBERGÄNGE

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

der Fakultät für Physik

der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Wulf Krüger

aus Magdeburg

1980

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung:	21.Oktober 1980
Dekan:	Professor Dr. R. Hübener
1. Berichterstatter:	Professor Dr. H. Dachs
2. Berichterstatter:	Professor Dr. W. Bayh

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	1
II	Apparative Entwicklung und Meßaufbau	4
	1. Zielsetzung	4
	2. Kühlansatz zum Polarisationsmikroskop	5
	3. Druckanlage	8
	3.1 Druckerzeugendes System	8
	3.2 Optische Meßzelle	13
	3.3 Der Kryostat	15
	3.4 Optische Bank	16
	3.5 Probleme beim Aufbau der Apparatur	20
	3.6 Weiterentwicklung des Experiments	22
III	Kristalloptische Grundlagen	25
IV	Untersuchung druckabhängiger struktureller Phasenübergänge	27
	1. Phasenumwandlungen in $(CH_3NH_3)_2\ MnCl_4$	27
	2. Untersuchung druckabhängiger Phasenübergänge am K_2SnCl_6	30
	3. Die P-T-Phasendiagramme der Mischsysteme $NH_4(Cl, Br)$ und $ND_4(Cl, Br)$	34
	3.1 Wechselwirkungsmechanismen und verallgemeinertes Phasendiagramm	34
	3.2 Die Meßergebnisse	39
V	Untersuchung an zweidimensionalen Antiferromagneten	46
	1. Druckexperiment an K_2CoF_4	46
	1.1 Struktur und Eigenschaften	46
	1.2 Doppelbrechungsmessungen bei hohem Druck	47
	2. Antiferromagnetische Domänen in K_2FeF_4	53
VI	Zusammenfassung	56
Literatur		57
Lieferquellenverzeichnis		59

I. Einleitung

Ein erfolgreiches Gebiet der Festkörperphysik der letzten Jahre ist das der Erforschung der Phasenübergänge. Durch das Konzept der Universalität konnte man die unterschiedlichen Ordnungsphänomene in Festkörpern in ein einheitliches Schema einfügen /1/. Dieses besagt, daß das Verhalten thermodynamischer Zustandsfunktionen am kritischen Punkt nur von einer begrenzten Anzahl von Parametern abhängt: von der Art der räumlichen Wechselwirkung - "Dimension (d) des Gitters" und von der Anzahl der Freiheitsgrade, die beim Ordnungsprozeß eine Rolle spielen - "Dimension (D) des Ordnungsparameters". Ein bedeutsamer Schritt in der Berechnung des kritischen Verhaltens war die Heranziehung der sogenannten Renormalisierungs-Gruppentheorie. Mit ihr gelang es auch, Vorhersagen zu machen für den Fall, daß verschiedene Arten von kritischem Verhalten miteinander konkurrieren. Für bestimmte ausgezeichnete Punkte im Phasenraum, die sogenannten multikritischen Punkte, kam man zu teilweise überraschenden Ergebnissen. So soll zum Beispiel beim trikritischen Punkt, dem Schnittpunkt dreier Linien kritischer Punkte, die einfache klassische Molekularfeld-Theorie anwendbar sein, die in normal kritischen Punkten wegen Außerachtlassen der kurzreichweitigen Wechselwirkung völlig versagt.

Die experimentelle Überprüfung dieser Vorhersagen wirft erhebliche Probleme auf. Man benötigt Substanzen mit speziellen Eigenschaften, zum Beispiel Antiferromagneten mit ferromagnetischer Wechselwirkung oder Kristallstrukturen mit verschiedenen Ordnungszuständen, die in möglichst idealer Weise mit den theoretischen Modellen übereinstimmen. Ihre konkurrierenden Wechselwirkungsmechanismen müssen durch äußere "Felder" so steuerbar sein, daß es gelingt, den multikritischen Punkt mit der geforderten hohen Genauigkeit einzustellen. Unter "Felder" versteht man in diesem Zusammenhang sowohl magnetische und elektrische Felder als auch äußere Parameter wie Druck und Temperatur.

Dem"Feld" Druck kommt besondere Bedeutung zu, da die meisten der Wechselwirkungsmechanismen von einer Änderung der Gittermetrik

stark beeinfluß werden. Die technische Realisierung von Messungen bei hohem Druck, insbesondere in Verbindung mit tiefer Temperatur, stellt jedoch vor erhebliche apparative Probleme; es ist deshalb nicht verwunderlich, daß erst wenige derartige Experimente durchgeführt wurden.

In früheren Arbeiten von Jahn und Dachs /2, 3/ war gezeigt worden, daß sich aus Doppelbrechungsmessungen, je nachdem, ob sich die Symmetrie der Indikatrix eines Kristalls beim Phasenübergang ändert oder nicht, einfach und exakt der Verlauf des Ordnungsparameters oder der inneren Energie bestimmen läßt. Es erschien deshalb von Vorteil, diesem empfindlichen Untersuchungsverfahren mit dem "Feld" Druck das aktuelle Gebiet der multikritischen Punkte zu erschließen. In der vorliegenden Arbeit wird eine Anlage für hydrostatische Drucke bis 10 k bar und den Temperaturbereich 80 bis ca. 400 K beschrieben, mit der es erstmals gelingt, saubere polarisationsoptische Untersuchungen quantitativ durchzuführen.

In Kapitel II. der Arbeit wird die technische Realisierung der optischen Hochdruckanordnung beschrieben und die bei der Forderung nach spannungsfreien optischen Fenstern zwangsläufig auftretenden Schwierigkeiten diskutiert. Domänenbildung, die an strukturellen Phasenübergängen häufig auftritt, läßt den Wunsch nach mikroskopischer Betrachtung aufkommen. Dieser Problemkreis, Polarisationsmikroskopie bei hohem Druck und tiefer Temperatur, wurde jedoch wegen der auftretenden Schwierigkeiten ausgeklammert. Als Teillösung wurde für Atmosphärendruck und den Temperaturbereich zwischen 5 und 400 K ein Tiefkühlzusatz zum Zeiss-Photo-Polarisationsmikroskop entwickelt, bei dem sich die Probe zur besseren Temperaturhomogenität im Austauschgas befindet.

Die mit den eben beschriebenen Geräten durchgeführten Tests und Untersuchungen an Festkörpern mit kristallographischen und magnetischen Phasenübergängen sind in Kapitel IV und V dargestellt. Breiten Raum in Kapitel IV nehmen die Mischsysteme $NH_4(Cl,Br)$ und $ND_4(Cl,Br)$ ein, die zu den wichtigen Modellsystemen (d = 3, D = 1) bei der Aufklärung der Vorgänge in Molekülkristallen zählen.

Es wird erstmals das vollständige Druck-Temperatur-Phasendiagramm erstellt, aus dem sich wichtige Rückschlüsse für die Mechanismen, die den Phasenübergang treiben, ableiten lassen.

Wegen der Domänenbildung konnte bei den strukturellen Umwandlungen die Doppelbrechung nicht quantitativ gemessen werden. Der Nachweis der vollen Funktionsfähigkeit der Apparatur gelingt am zweidimensionalen Ising-Antiferromagneten K_2CoF_4 ($d = 2$, $D = 1$), für den aus dem Doppelbrechungsverlauf das kritische Verhalten der magnetischen Energie als Funktion des Drucks bestimmt wird (Kapitel V).

Der Tiefkühlzusatz zum Polarisationsmikroskop bewährte sich an den antiferromagnetischen Domänen des zweidimensionalen XY-Antiferromagneten K_2FeF_4 ($d = 2$, $D = 2$), den H. Weber in seiner Zulassungsarbeit untersuchte /4/. Seine photographischen Ergebnisse wurden zur Demonstration der Leistungsfähigkeit des Gerätes übernommen.

II. Apparative Entwicklung und Meßaufbau

1. Zielsetzung

An die Leistungsfähigkeit einer optischen Hochdruckanlage können verschiedene Anforderungen gestellt werden. In einem möglichst grossen Druck- und Temperaturbereich sollten folgende Ergebnisse erzielbar sein:

a) Erkennen von Phasenübergängen, deren genaue Lokalisierung und Hysteresebestimmung. Dazu genügt unter Umständen eine einfache Messung der Transmission des Lichts.

b) Quantitative Messung der Doppelbrechung als Funktion von Druck und Temperatur. Hierzu ist nötig, daß die Druckzelle keinen Einfluß auf die Polarisation des Lichts, etwa durch Spannungsdoppelbrechung in den Fenstern, nimmt.

c) Polarisationsmikroskopische Untersuchungen. Diese würden wünschenswert bei Ausbildung von Bereichsstrukturen am Phasenübergang, um den Doppelbrechungsverlauf einer einzelnen Domäne zu bestimmen. Zur Erreichung dieses Ziels ist die Einhaltung eng begrenzter Arbeitsabstände erforderlich. Denkbar erschiene auch, die Fenster der Druckzelle gleichzeitig als Kondensor- bzw. Objektivlinse auszubilden. Wegen der weiter unten noch diskutierten Fensterproblematik wurde die Mikroskopie bei hohem Druck zurückgestellt. Als Teillösung wurde ein Normaldruck-Tieftemperaturzusatz zum Polarisationsmikroskop entwickelt.

Als gewisse Richtgröße bei der Konzeption der Tieftemperatur-Druckanlage war die Lage der multikritischen Punkte in den Ammoniumhalogeniden. Man erwartete sie im Temperaturbereich zwischen 150 K und Raumtemperatur und im Druckbereich von einigen k bar. Um genügend Spielraum auch für andere Meßprobleme zu haben, wurde die Apparatur für Drucke bis 10 k bar und für einen Temperaturbereich zwischen 80 und 400 K ausgelegt.

2. Kühlzusatz zum Polarisationsmikroskop

Für ein kommerzielles Polarisationsmikroskop (Zeiss-Photo-Mikroskop POL) wurde eine Tiefkühleinrichtung für den Temperaturbereich zwischen 5 und 350 K gebaut. Neuartig an diesem Gerät ist, daß sich die Probe nicht wie bei käuflichen Kühlgeräten im Vakuum, sondern im Heliumaustauschgas befindet. Dies bringt den bei der Untersuchung von Phasenübergängen entscheidenden Vorteil der guten Homogenität der Probentemperatur. Möglich wurde dies durch kalte Fenster, wobei wegen der gegebenen Arbeitsabstände eine äußerst kompakte Konstruktion gefunden werden mußte. Die erzielte Vergrößerung bei visueller Beobachtung beträgt 240-fach.

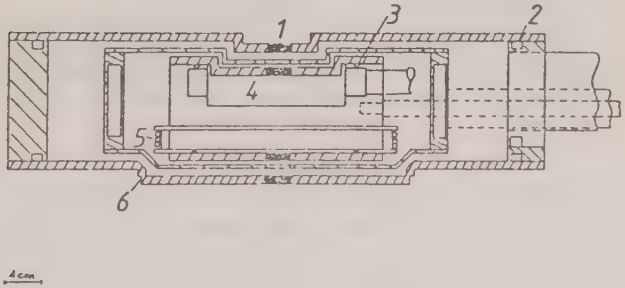


Abb. 1: Optischer Kryostat als Zusatz für ein Polarisationsmikroskop (senkrechter Schnitt)
1: Fenster, 2: O-Ring-Dichtung, 3: Indiumdichtung,
4: Probenkammer mit Austauschgas, 5: Heizelement,
6: Flansch zur Zentrierung im Mikroskoptisch

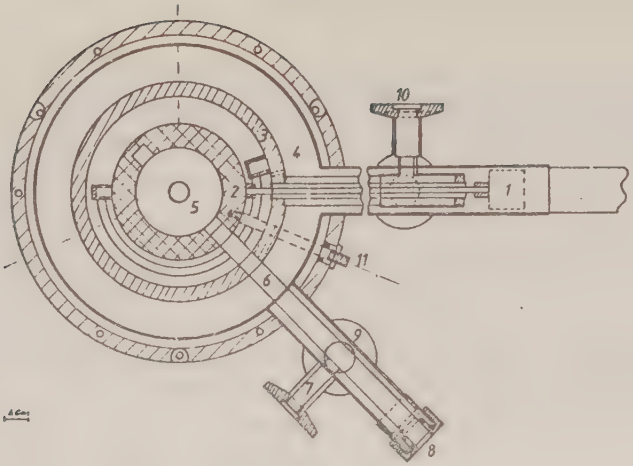


Abb. 2: Horizontaler Schnitt durch den Kryostaten

1: Kühlmittelzuführung und Heberkupplung
2: Lamellenwärmetauscher, 3: Kühlschild
4: Isolationsvakuum, 5: Probenkammer, 6: Probenschleuse
7: Austauschgaszuführung, 8: Dichtung für Probenhalter,
9: Ventil für Isolationsvakuum, 10: Pumpstutzen für Kühl-
11: Aufhängung und Justierung der Probenkammer /mittel

Abbildung 1 zeigt einen Schnitt durch den Kryostaten parallel zur optischen Achse, Abbildung 2 einen Schnitt senkrecht dazu. Der ringförmige Kupfer-Wärmeaustauscher, der nach einem von Vogt /5/ entwickelten Lamellenprinzip aufgebaut ist, ist gleichzeitig die Probenkammer. Obere und untere Abdeckung aus Kupfer sind indiumgedichtet aufgeschraubt. Die "kalten" Fenster aus Suprasil Quarzglas (2 mm Ø, 0,1 mm stark oben; 4 mm Ø, 0,5 mm stark unten (k)) sind mit in V2A-Hülsen eingeklebt, die in diese Deckel hart eingelötet sind.

Mit dieser Ausführung konnte die Spannungsdoppelbrechung vernachlässigbar gering gehalten werden. Die Kühlmittelzuführung - flüssiges He oder N_2 je nach Meßproblem - erfolgt direkt aus der Kanne mittels eines Vakuummantelhebers, der über eine Kupplung mit Drosselventil (Abb. 3) an den Kühltisch angeschlossen wird. Durch das

+) Angabe über Lieferquelle

Drosselventil lassen sich Flüssigkeitsstöße in den Wärmetauscher hinein vermeiden. Eine kontinuierliche Regulierung der Abkühlgeschwindigkeit wird erreicht.
Zur Regelung der Temperatur des Probenraums und zur raschen Erwärmung dient ein an den Wärmetauscher angeschraubtes ringförmiges Heizelement. Die Probenkammer ist von einem abgasgekühlten Strahlungsschild umgeben. Der Probenstab wird von der Seite in den Strahlengang eingeführt. Sein Probenträger ist so ausgebildet, daß sich mittels einer Stellschraube für jede Probendicke der richtige Arbeitsabstand zum kalten Fenster einstellen läßt.

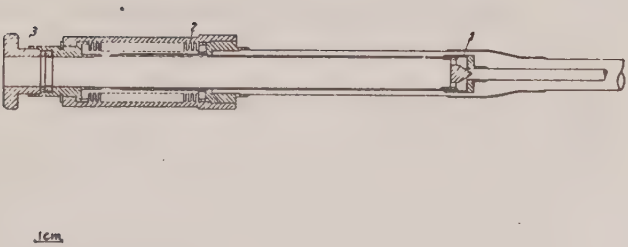


Abb. 3: He-Heberkupplung im Schnitt
1: Drosselventil, 2: Betätigung des Drosselventils,
3: O-Ringdichtung des Hebers

Die Temperaturmessung der Probe erfolgt am Probenhalter über ein Eisen-Konstantan-Thermoelement und über einen Pt-Keltip-Widerstand, mit dem Messungen bis He-Temperatur möglich sind. Seine Temperaturauflösung beträgt bei tiefen Temperaturen 0,2 K, bei hohen etwa 0,03 K. Zur besseren Temperaturregelung ist am Heizelement des Wärmetauschers ein zusätzlicher Pt-Widerstand angebracht.

Der Tiefkühlzusatz bewährte sich bei der Untersuchung der Bereichsstruktur von K_2FeF_4 bei 63 K (Kap. V. 2). Durch Einfügung geeigneter Blenden in den Strahlengang lassen sich einzelne Domänen ausblenden und deren Doppelbrechungsverlauf messen. Die Kombination dieser Meßanordnung mit einem Laser, einem Photomultiplier und der von Jahn und Verhein /6/ angewandten Lock-in-Technik stellt eine Meßanordnung dar, mit der sich an kleinsten Proben oder einkristallinen Bereichen der temperaturabhängige Gang der Doppelbrechung messen läßt.

3. Druckanlage

Für optische Messung unter hohem hydrostatischem Gasdruck wurde eine Apparatur geplant und gebaut, bestehend aus

einem druckerzeugenden System für Gasdrucke bis 10 k bar,

einer optischen Meßzelle für diese Belastung mit doppelbrechungsfreien Fenstern bei Druck- und Temperaturvariation,

einem Kryostaten, um Messungen im Temperaturbereich zwischen 80 und 400 K durchführen zu können,

einem optischen Aufbau für Transmissions- und Doppelbrechungsmessungen sowie

der erforderlichen Peripherie wie Niederdruckversorgung
Vakuumerzeugung und Messung
Elektronik mit Meßwertaufnahme und
Regelung

3.1 Druckerzeugendes System

Abbildung 4 zeigt ein Fließbild der dreistufigen Anlage. Ausgehend von einem Gasdruck der Stahlflasche von maximal 200 bar wird in der ersten Stufe mit einem preßluftgetriebenen Booster (GB) ein Gasdruck von maximal 1400 bar erzeugt und damit die Gesamtanlage gefüllt.

In der zweiten Stufe, einem preßluftgetriebenen Hydraulikaggregat (HP), wird ein Enddruck von 2000 bar erzeugt. Eine zusätzliche Fein-

regulierung im Hydraulikdruckteil ist über eine zusätzlich zur Hydraulikpumpe parallel geschaltete Spindelpresse (SP) möglich.

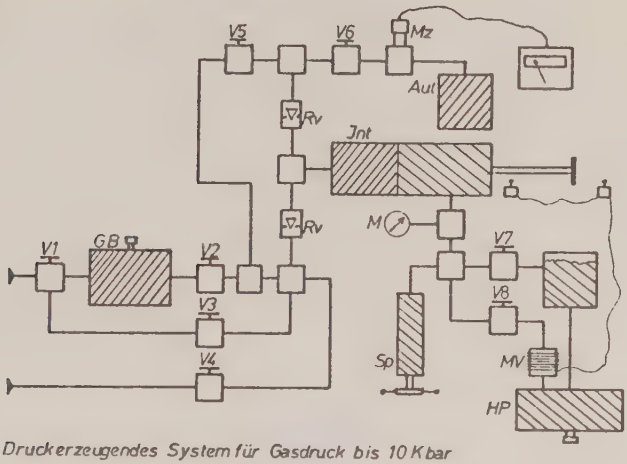


Abb. 4: Blockschaltbild des druckerzeugenden Systems

Mit dem Hydraulikdruck wird der Niederdruckteil eines Intensifiers (Int.) (Abb. 5) mit einem Flächenverhältnis 10 : 1 beaufschlagt, der zur dritten Stufe, dem Gashochdruckbereich, gehört. Über Rückschlagventile (Rv) (Abb. 6) wird das Gas in die optische Meßzelle gepreßt und mit einem Absperrventil (V6) (Abb. 7) vom druckerzeugenden System entkoppelt. Die Rückführung des Gases erfolgt über eine Umwegleitung zurück in den Gasniederdruckbereich.

Die Druckmessung erfolgt grob über eine Messung des Hydraulikdrucks (M) - doch sind diese Messungen durch Reibungsverluste des Intensifiers fehlerhaft. Im Gashochdruckbereich parallel zur Meßzelle befindet sich ein temperaturstabilisierter Manganin-Druckaufnehmer (Mz), der in der Abbildung 8 im Schnitt dargestellt ist. Über eine Trägerfrequenzmeßbrücke erreicht man eine Genauigkeit der Druckmessung besser als 1 %. Bei dynamischen Messungen muß jedoch beachtet werden, daß der Druckaufnehmer gerade im niederen Druckbereich nicht verzögerungsfrei arbeitet.

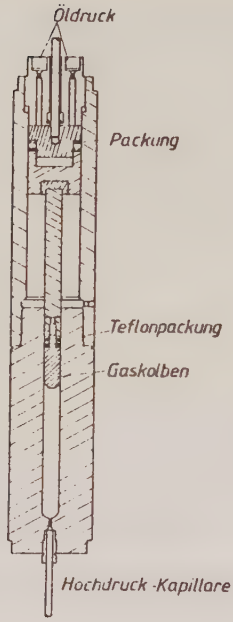


Abb. 5: Schnittbild des Hydraulik/Gas-Intensifiers

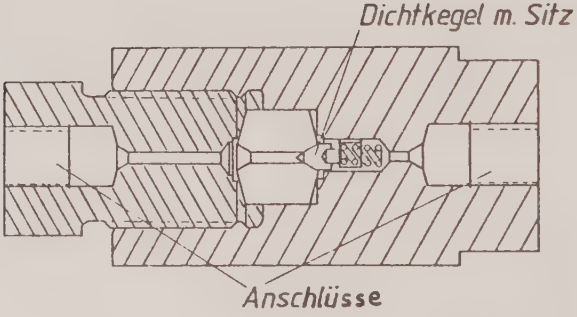


Abb. 6: Rückschlagventil für Gasdruck bis 10 k bar

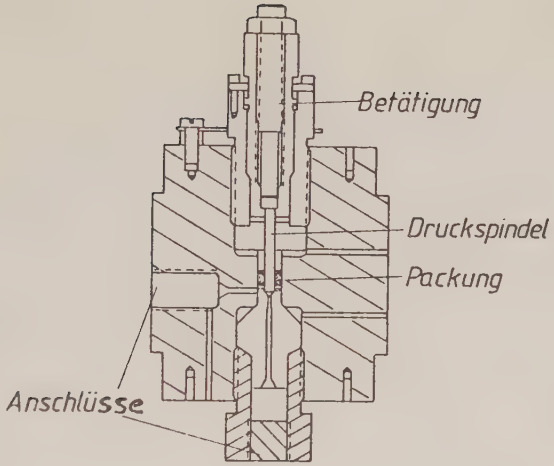


Abb. 7: Schnittbild eines Gashochdruckventils

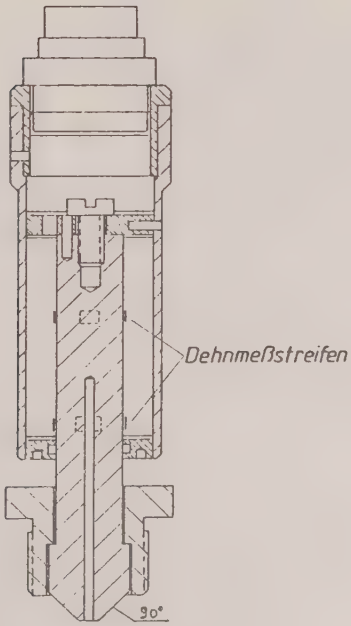
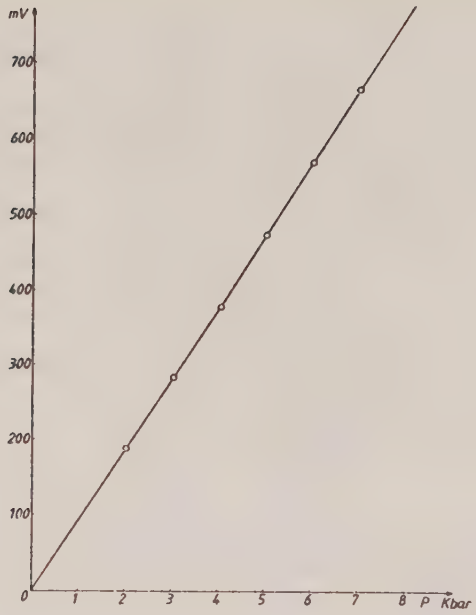


Abb. 8:
Manganin-Druckaufnehmer im Schnitt



Druckeichung der Meßzelle. Die Eichung erfolgte auf der Druckwaage des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Karlsruhe. Die Meßwerte ergaben eine Gerade der Form

$$Y = 0.85\bar{9} + 6.51791\bar{6}\ X$$

Y = Anzeige der Meßbrücke in mV

X = Druckwert in k PSJ mit 1 k PSJ ≙ 68.948 bar

3.2 Optische Meßzelle

Nach Kontakten mit verschiedenen Hochdruckgruppen wurde auf eine Auslegung der Druckzelle nach den Berechnungsgrundlagen dickwandiger Rohre verzichtet und auf Empfehlungen zurückgegriffen für die Dimensionierung von Hochdruckventilen für den entsprechenden Druckbereich, unter Anwendung deren Dichtprinzipien. Als Material wurde nach Voruntersuchungen mit Stählen eine Kupferlegierung mit 2 % Beryllium (a, b) gewählt. Dieses Material härtet bereits bei 350° C aus und erreicht bei geringfügiger Übervergütung eine ausgezeichnete Zähfestigkeit. Die Werte der Zugfestigkeit entsprechen denen von Werkzeugstahl. Die spanabhebende Bearbeitbarkeit ist gut. Wegen seiner guten Wärmeleitfähigkeit ist das Material auch als Wärmeleitbronze im Handel.

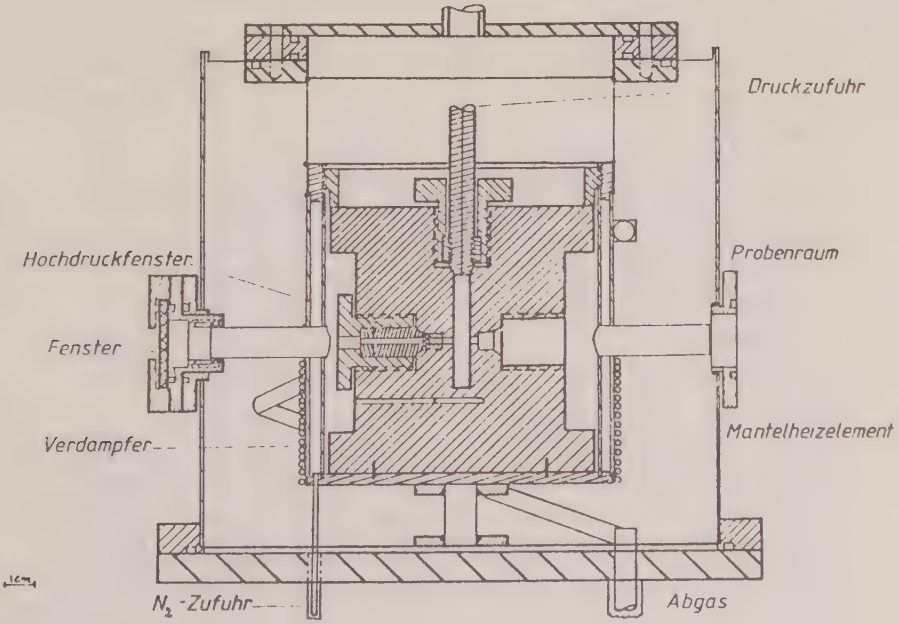


Abb. 9: Schnittbild der optischen Druckzelle im N_2-Kryostat

Das Hauptproblem dieser Zelle, die in Abbildung 9 im Schnitt dargestellt ist, waren die Fenster, die einerseits frei von Spannungsdoppelbrechung sein mußten, auch bei einer Druckbelastung von 10 k bar, andererseits aber auch keinen temperaturabhängigen Gang der Doppelbrechung aufweisen durften, um die Doppelbrechungsmessungen zu ermöglichen. Intensive und zeitaufwendige Voruntersuchungen waren hier erforderlich. Käufliche Saphirfenster (h, i) hielten zwar dem Druck stand, zeigten aber Spannungsdoppelbrechung. Ursache war eine nicht ausreichend exakte kristallographische Orientierung der Fenster zur optischen Achse.

Einige Messungen wurden mit diesen Fenstern ausgeführt, führten aber nicht zu den gewünschten Ergebnissen. Ein Versuch mit Diamantfenstern (j) scheiterte ebenfalls, nachdem anfängliche Messungen im unteren Druckbereich gute Resultate lieferten. Bei einem Druck von etwa 8,5 k bar zerbarsten die Fenster. Es ist anzunehmen, daß die Form der Fenster hierfür die Ursache war. Es handelte sich um Diamantwürfel mit einer Kantenlänge von 2,5 mm, die freundlicherweise die Firma De Beers für diese Experimente kostenlos zur Verfügung gestellt hatte.

Aus Erfahrungen im Bau optischer Kryostaten mit spannungsdoppelbrechungsfreien Fenstern wurde daraufhin versucht, Suprasil-Quarzglas (k) auch als Hochdruckfenster einzusetzen. Maßgebend für den erfolgreichen Einsatz dieses Materials ist die Wahl des geeigneten Auflagedrucks der Fenster, d.h. die richtige Wahl des Flächenverhältnisses Gesamtfenster zur Auflage sowie des Materials der Auflagematrix (im Niederdruckbereich wurde ein Indiumfilm mit Erfolg angewandt, im Hochdruckbereich ein 0,04 mm starker Goldring; siehe hierzu Abb. 10. Sie gibt den Aufbau der Fensteraufnahme wieder. Die Fensteraufnahme wird über ~~über~~ eine 90^{o} Konusdichtung in die Druckzelle eingepreßt, während das Diamantfenster locker auf der Goldmatrix aufliegt und nur über einen Teflonring leicht angedrückt wird.)

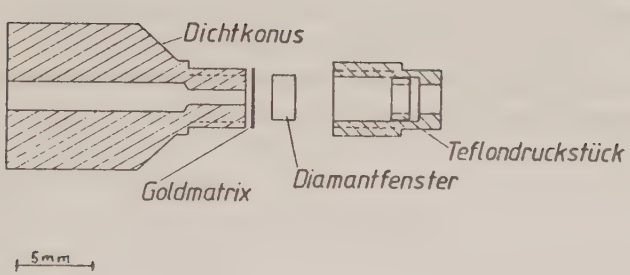


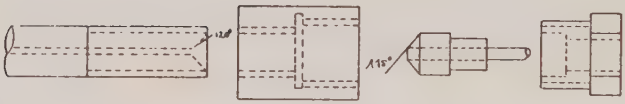
Abb. 10: Schnitt durch den Aufbau der Hochdruckfenster in der Druckzelle

Die Temperaturmessung in der Druckzelle erfolgt zur Vermeidung von aufwendigen und vor allem im niederen Temperaturbereich anfälligen elektrischen Durchführungen außerhalb des Probevolumens. Im Abstand von 10 mm vom Probenraum befindet sich ein Thermowiderstand (Pt 100) und ein Kupfer-Konstantan-Thermoelement.

3.3 Der Kryostat

Da mit dieser Apparatur in der Hauptsache an die Untersuchung struktureller Phasenübergänge gedacht war und andererseits auch die Masse der Meßzelle für He-Tieftemperatur-Experimente zu groß war, wurde nur ein N_2-Verdampfer-Kryostat für einen Temperaturbereich von 80 bis 400 K entwickelt. Abbildung 9 zeigt einen Schnitt durch diesen Verdampfer-Kryostat, in dem sich die Hochdruckzelle befindet. Der Kryostat hat zwei warme spannungsdoppelbrechungsfreie optische Fenster. Die Temperaturdifferenz zwischen Druckzelle und Außentemperatur wird über das Austauschgas abgebaut. Die thermische Ankoppelung zwischen Meßzelle und Wärmetauscher erfolgt durch Wärmeleitpaste und He-Austauschgas.

Durch die Verwendung extrem dünner Kapillaren (q) mit einem lichten Durchmesser von 0,1 mm und einem Außendurchmesser von 2 mm war es möglich, einmal mechanische Erschütterungen zu vermeiden und andererseits das System thermisch zu entkoppeln. Diese Kapillaren sind bis zu einem Druck von 12 k bar einsetzbar. Die Verbindung von zwei Hochdruckkapillaren unterschiedlicher Stärke ist in Abbildung 11 dargestellt. Es handelt sich um eine Konusdichtung mit einem Kegel von 120^{o} Öffnung und einem Kegelstumpf von 115^{o}, der in diese Öffnung hineingepreßt wird. Die Nippel sind über ein M2-Gewinde aufgeschraubt und anschließend verlötet.



Verbindung von zwei Hochdruck-Kapillaren
(8mm/2mm Norm)

8mm

Abb. 11: Übergangsstück für Hochdruckkapillare

3.4 Optische Bank

Der Kryostat mit der optischen Hochdruckzelle befindet sich innerhalb eines Stahlgehäuses (f) als Schutz gegen ein mögliches Bersten. Er ist Teil des optischen Aufbaus auf einer in Schwingmetall gelagerten optischen Bank. Der Strahlengang entspricht dem orthoskopischen Strahlengang eines Polarisationsmikroskops bei numerischer Apertur Null. Er besteht aus Lichtquelle (He-Ne-Laser oder Halogen-

lampe), Polarisator, Kryostat mit optischer Meßzelle, Kompensator, Analysator und Photomultiplier. Für rasche Übersichtsmessungen oder für Messungen von Phasendiagrammen an Substanzen, die eine Bereichsstruktur ausbilden, genügt eine einfache Intensitätsmessung als Funktion von Druck und Temperatur. Man durchstrahlt die Probe, die sich zwischen gekreuzten Polarisatoren befindet, mit monochromatischem Licht und registriert den Intensitätsgang mit Multiplier und Schreiber. In Abbildung 12 I ist dieser Meßaufbau schematisch dargestellt. Zusätzlich wurde hier ein zweiter Multiplier eingesetzt, um über eine Quotientenschaltung die Intensitätsänderung der Lichtquelle zu kompensieren. In Abbildung 12 II ist der Meßaufbau dargestellt für die Aufnahme des Gangs der Doppelbrechung. Hier wird über einen Drehkompensator das System jeweils abgeglichen und der Wert zusammen mit dem Druck und der Temperatur über einen Mehrkanalschreiber festgehalten.

Zur Steigerung der Auflösung dieser beiden Meßanordnungen wurde für eine genaue Absolutmessung der Doppelbrechung zusätzlich zum Kompensator ein photoelastischer Modulator vor der Probe in den Strahlengang eingebracht. Durch ihn wird eine mit 50 k Hz oszillierende Phasenverschiebung erreicht. Die daraus resultierende periodische Intensitätsschwankung wird über Photomultiplier und nachgeschaltetem Lock-in-Verstärker synchron aufgenommen und analysiert.

Eine auf ein doppelbrechendes Medium einfallende lineare polarisierte Lichtquelle spaltet in zwei senkrecht zueinander polarisierte Teilwellen auf, die sich mit unterschiedlicher Ausbreitungsgeschwindigkeit fortpflanzen. Der Gangunterschied Γ nach Durchlaufen des Präparats ist ein Maß für die Doppelbrechung $\Delta n = n_1 - n_2$

$$\Delta n = \Gamma / d$$

wobei d die Präparatdicke angibt und n1, n2 die beiden verschiedenen Brechungsindizes darstellen.
Der polarisationsoptische Strahlengang läßt sich über Jones-Matrizen /7/ berechnen.
Bezeichnet man die Phasenunterschiede, die in den doppelbrechenden Komponenten Probe, Kompensator, Modulator auftreten, mit $\gamma_P, \gamma_K, \gamma_M$

$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \Gamma$, wobei λ die verwendete Lichtquellenlänge ist, so erhält man für die Intensität am Multiplier /7/ $I = \frac{I_0}{2}$ (1 - cos ($\varphi_P + \varphi_K + \varphi_M$)). Die Modulator-Phasenverschiebung ist $\varphi_M = \varphi_m \sin \omega t$

Um zu sehen, wie die Meßgröße φ_P mit der Meßfrequenz ω gekoppelt ist, wird der Ausdruck für I in einer Fourierreihe entwickelt,

$$\underline{I} = \frac{I_0}{2}\left[1 - \cos(\varphi_P + \varphi_K) J_0(\varphi_m) + \sin(\varphi_P + \varphi_K) 2 J_1(\varphi_m) \sin \omega t - \right.$$

Die Koeffizienten J_0, J_1 sind Besselfunktionen. Der Lock-in-Verstärker filtert aus der Eingangsspannung, die proportional zu I ist, nur den Term mit ω heraus. Das abgegebene Gleichspannungssignal nach der Verstärkung ist also

$$u \sim \underline{I} \sim 2 J_1(\varphi_m) \sin(\varphi_P + \varphi_K)$$
$$= J_1(\varphi_m) \cdot \sin \frac{2\pi}{\lambda}(\Gamma_P + \Gamma_K).$$

Kompensation erzielt man durch Einstellen des Kompensatorgangunterschieds $\Gamma_K = -\Gamma_P$

Der wesentliche Unterschied zur früher geübten unempfindlichen Kompensationstechnik ohne Modulation, bei welcher man die Intensität gemäß $\underline{I} = \frac{I_0}{2} \sin^2 \frac{\pi}{\lambda}(\Gamma_P + \Gamma_K)$ auf Null zu bringen hatte, ist der, daß nunmehr die Kompensation im Bereich der größten Steigerung des sinusförmigen Intensitätsverlaufs erfolgt.

Es wurde ein Quarz-Drehkompensator nach Ehringhaus /8/ mit Skaleneinteilung 0.05^0 verwendet. Bei einer Einstellgenauigkeit von 0.01^0 $\hat{=}$ 0.2 nm ergibt sich dann für ein 1 mm dickes Präparat eine Auflösung der Doppelbrechungsmessung von $\delta\Delta n \approx 10^{-7}$.

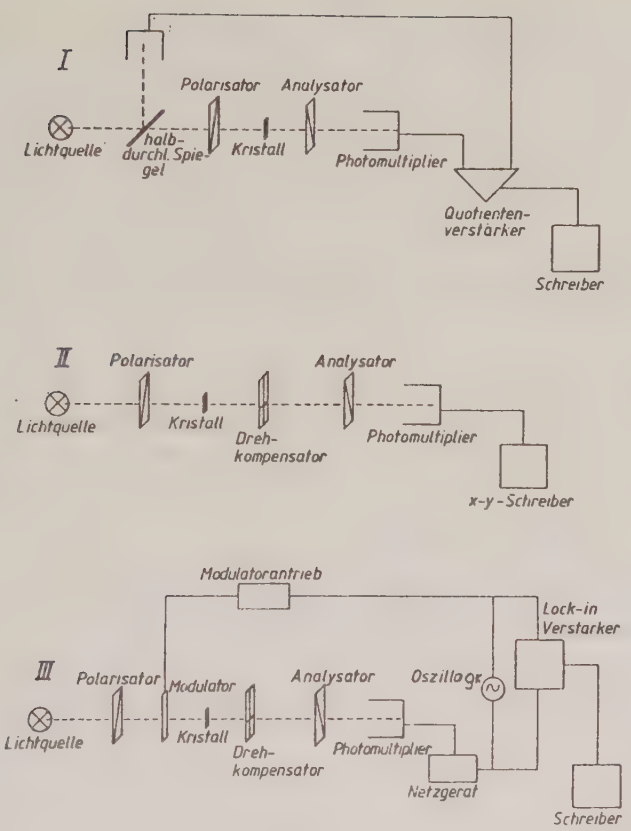


Abb. 12: Schematische Darstellung des optischen Meßaufbaus

I Einfache Intensitätsmessung

II Messung des Gangs der optischen Doppelbrechung

III Messung des Gangs der optischen Doppelbrechung unter Verwendung der Lock-in-Technik

3.5 Probleme beim Aufbau der Apparatur

Die grundlegende Frage der Sicherheit bei Gasdrucken bis 10 k bar, dem dreifachen Druck einer berstenden Granate, stand bei der Auslegung der Anlage im Vordergrund. Alle Komponenten des Meßaufbaus, die dem Gasdruck ausgesetzt waren, wurden in einem Stahlgehäuse (f) montiert, die Druckleitungen wurden abgefangen, um Peitscheneffekte zu verhindern. Mögliche Flugwege wurden besonders abgesichert. Die Minimalisierung der Hochdruckvolumina entschärfte den Aufbau. Die spätere Verwendung von Hochdruckleitungen mit einem Außendurchmesser von 2 mm und einem Innendurchmesser von 0,1 mm vereinfachte das Experiment erheblich. Durch ihre Verwendung konnten mechanische Störungen auf den optischen Aufbau vermieden werden, der Energiezufluß in den Kryostat hinein war gering. Die Hochdruckleitungen mit dem geringen Querschnitt haben zudem noch die Wirkung eines Drosselventils. Beim Bersten einer Leitung, eines Fensters oder beim Herausreißen einer Kupplung wird die gespeicherte Energie über einen größeren Zeitraum langsam abgebaut.

Bei der Konstruktion der Druckanschlüsse, der Fensteraufnahmen und des Hochdruckzylinders wurde auf bewährte Prinzipien aus der Hochdrucktechnik zurückgegriffen /9, 10, 11/. Der jeweilige Anpreß- oder Auflagedruck wurde bei den verschiedenen Dichtsystemen so gewählt, daß der Elastizitätsbereich der Materialien nicht überschritten wurde (25 bis 35 k bar). He und N_2 wurden je nach Druck- und Temperaturbereich als Druckmedium verwendet. Bereits geringe Verunreinigungen der Druckgase mit O_2 oder CO_2 sowie Restgase im Drucksystem der Anlage führen zu extremen optischen Effekten, die eine Messung unmöglich machen.

Tabelle der Eigenschaften der Druckmedien /11/

	Schmelzp.	Siedep.	krit. Temp.	krit. Druck	bei 0^0 C therm. Leitfähigkeit
N_2	-209^0 C	-195^0 C	-147^0 C	34 bar	0.24 mW/cmK
He	-272^0 C	-269^0 C	-268^0 C	2.3 bar	1.4 "
H_2	-259^0 C	-253^0 C	-240^0 C	13 bar	1.02 "
O_2	-218^0 C	-183^0 C	-118^0 C	50 bar	0.24 "

Helium in reiner Form eignet sich aufgrund der niedrigen kritischen Temperatur gut für die vorliegenden Druckexperimente, bereitet andererseits jedoch wegen der hohen Komprimierbarkeit Probleme bei der Druckerzeugung. Das Leitungsvolumen und die Tatsache, daß die Rückschlagventile zu weit vom Intensifierkopf entfernt waren, wirkten sich negativ im Hochdruckbereich aus. Die Leckrate der Intensifier-Packung war bei He-Druckexperimenten erheblich größer als mit Stickstoff. Aus diesem Grund war es auch erforderlich, mit Helium den Enddruck möglichst schnell anzufahren. Mit N_2 wurden Drucke bis 14 k bar erreicht, jedoch war die Einsetzbarkeit in tiefen Temperaturen wegen des relativ hohen Siedepunktes und der zusätzlich auftretenden Phasenübergänge im festen Bereich begrenzt.

Bei der Ausführung der Konusdichtungen, die häufiger geöffnet werden müssen, ist darauf zu achten, daß hinreichend Material für eine Nachbearbeitung des Dichtungssitzes vorhanden ist.

Beim Abdichten der Fenster nach dem Prinzip der nichtunterstützten Dichtungen nach Bridgman /9, 10/ ist die Auflagematrix je nach Druckbereich zu wählen. Für niedrige Anfangsdrucke müssen weiche Materialien, z.B. Indium, verwendet werden, für hohe Anfangsdrucke etwas festere, z.B. Goldfolien. Ein aufbauender Druck hat zur Folge, daß sich möglicherweise der Strahlengang durch Verformung der Auflagematrix zusetzt und der Gesamtaufbau häufig demontiert werden muß. Wird die Gesamtanlage gleich mit hohem Druck beaufschlagt, um das System abzudichten und dann anschließend im Verlauf der Messung der Druck gesenkt, so besteht die Gefahr, daß Gas in den Kristall eindringt und bei Druckabsenkung dieser zerstört wird. Dieser Effekt trat besonders bei den Schichtstrukturen auf.

Die Druckmessung bis 10 k bar ist über Röhrenmanometer kaum noch möglich. Sie haben den zusätzlichen Nachteil, daß die Meßwerte nicht elektrisch erfaßt werden können. Die Verwendung von Manganindruckfühlern läßt die digitale Aufnahme der Druckwerte zu, macht aber andererseits eine Temperaturstabilisierung erforderlich, da neben dem druckabhängigen Widerstandsgang noch ein sehr stark temperaturabhängiger auftritt. Genaue Druckwerte waren daher nur in quasi statischer Situation erreichbar.

Beim optischen Aufbau machten sich drei Effekte störend bemerkbar: einmal Intensitätsschwankungen der Lichtquelle, sowie Interferenzerscheinungen bei der Verwendung von Lasern und Doppelbrechungseffekte der Fenstermaterialien. Der Versuch, den Einfluß der Intensitätsschwankungen über einen Quotientenverstärker und zwei Photomultiplier zu vermindern, führte nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Es wurde daraufhin ein stabilisierter He-Ne-Laser sowie eine Spannungsstabilisierung für die Halogenlichtquelle verwendet. Bei der Verwendung des Lasers wirkte der optische Aufbau wie ein Interferometer. Bei mechanischer Verformung durch Druckanwendung oder bei thermischer durch Temperaturvariation erhielt man einen sauberen sinusförmigen Intensitätsgang, aus dem sich die mechanische und thermische Verformung bestimmen ließ. Diese störenden Interferenzerscheinungen wurden durch entsprechende Blenden und eine geringfügige Dejustierung des Aufbaus beseitigt.

Die Wahl des geeigneten Fenstermaterials gestaltete sich schwierig. Anfängliche Messungen mit Al_2O_3 als Fenstermaterial (h, i) ergaben druck- und temperaturabhängige Ergebnisse. Röntgenographische Messungen zeigten, daß die Fenster nicht hinreichend sorgfältig gefertigt waren. Die Justierung der kristallographischen C-Achse der Saphire senkrecht zu den planparallelen Fensterflächen zeigten Abweichungen zwischen 5 und 20^{o}. Der Versuch, in Zusammenarbeit mit den Herstellerfirmen (h, i) durch Vorjustierung doppelbrechungsärmere Hochdruckfenster herzustellen, scheiterte, da die Kristalle eine zu große Mosaikstruktur aufwiesen. Die Druckbeständigkeit der Saphirfenster war gut, sie wurden bis 14 k bar getestet, die optische Qualität so, daß einige Messungen mit Erfolg durchgeführt werden konnten, doch nicht zur vollen Zufriedenheit.

Nach Kontaktnahme mit einigen Industrieedelsteinfirmen (i, j) wurde der Versuch unternommen, Diamant als Material für doppelbrechungsfreie Hochdruckfenster zu verwenden. Die Firma De Beers ermöglichte diesen Versuch durch Bereitstellung der Diamanten, 3 Kuben mit etwa 2,5 mm Kantenlänge. Mit einer speziellen Aufnahme (siehe Abb.10) wurden die Fenster im vorhandenen Autoklaven getestet. Die optischen Ergebnisse waren gut. Leider barsten die

Fenster bei einem Druck von etwa 8 k bar als Folge ihrer ungünstigen Geometrie. Bei Verwendung zylindrischer Fenster kann mit erfolgreichem Versuchsverlauf gerechnet werden. Die erheblichen Lieferzeiten für diese zylindrischen Fenster führten zum Abbruch des Versuchs.

Die guten Ergebnisse bei der Verwendung von Suprasil-Quarzglas (k) als optisches Fenstermaterial im Kryostatbau führte zu dem Versuch, auch dieses Material als Hochdruckfenster zu verwenden. In gleicher Dimension wie die Saphirfenster, Zylinder 5 mm Durchmesser und 5 mm Höhe, hielten sie dem gewünschten Druck bis 10 k bar stand, ohne daß sie starke Doppelbrechungseffekte zeigten.

Die Temperaturmessung in der optischen Zelle erfolgte außerhalb des Probenraumes etwa 10 mm vom Präparat entfernt über Platin-Widerstand und Thermoelement, um komplizierte elektrische Hochdruckdurchführungen zu vermeiden. Die am Präparat herrschende Temperatur war mit dieser Meßanordnung nur im Gleichgewichtszustand oder bei minimaler Temperaturdrift messbar. Druckinduzierte kurzfristige Temperaturänderungen konnten hiermit nicht gemessen werden. Bei der Auswertung der Meßergebnisse war diese Situation bei dynamischen Messungen zu berücksichtigen. Für die genaue Festlegung der Obergangstemperatur wurden mehrere Meßdurchgänge mit unterschiedlicher Abkühlrate aufgenommen und dann wurde auf die statische Situation extrapoliert. Der Einsatz von Thermoelementen hat sich nicht bewährt, sie waren beim Probenwechsel einer zu starken Verformung ausgesetzt und mußten daher zu häufig nachgeeicht werden.

3.6 Weiterentwicklung des Experiments

Das Drucksystem könnte als kompakte transportable Einheit umgestaltet werden, um Druckexperimente an verschiedenen vorhandenen Meßanordnungen vornehmen zu können. Beim Aufbau sind die Hochdruckvolumina aus Gründen der Sicherheit und der Funktionsfähigkeit der Anlage so gering wie möglich zu halten. Bei einem Aufbau der Anlage auf engstem Raum können lange Hochdruckleitungen vermieden werden. Die Rückschlagventile sind unmittelbar am Ausgang des Inten-

sifiers zu montieren, hierdurch läßt sich das Fördervolumen im erforderlichen Maße steigern. Der Intensifier sollte vertikal montiert werden, mit dem Hochdruckteil nach oben. Füllt man nun Hochdruckflüssigkeit über den Kolben, so lastet der Gasdruck auf dem Flüssigkeitsmeniskus und nicht auf der Dichtpackung des Hochdruckkolbens. Ein höherer Enddruck, eine bessere Abdichtung und ein geringerer Verschleiß der Packung wäre die Folge.

Der Temperaturgang des Manganin-Druckaufnehmers ist mit geeigneten Mitteln zu kompensieren, um eine umständliche Temperaturstabilisierung zu vermeiden; eine Druckinnenmessung wäre zu empfehlen.

Die optische Druckzelle ist neu zu gestalten, sie sollte so klein wie möglich ausgeführt werden, damit ihr Einbau in vorhandene optische Flüssigkeitskryostaten möglich wird, hierdurch würde man den für magnetische Effekte erforderlichen Tieftemperaturbereich erschließen. Mit Badkryostat und Thermokupplung wäre die Temperatur geschickter zu manipulieren. Für quasi statische Messungen, die dann möglich wären, könnte der Temperaturfühler wie bisher außerhalb des Probenraumes bleiben. Die Auflösung der Temperaturmessung muß aber erheblich gesteigert werden, um die Genauigkeit der optischen Doppelbrechungsmessungen auch entsprechend ausnutzen zu können. Die Verkleinerung der Meßzelle würde eine leistungsstarke Heizung, wie sie hier erforderlich war, erübrigen.

Der von Jahn hier im Hause entwickelte optische Aufbau mit einer von Verhein inzwischen entwickelten automatischen Meßwerterfassung macht das hier beschriebene vorhandene optische Druckexperiment zu einer hochauflösenden und vielseitigen Meßanordnung.

III. Kristalloptische Grundlagen

Die Aufschlüsse, die sich aus kristalloptischen Untersuchungen an einer Phasenumwandlung erzielen lassen, hängen entscheidend davon ab, wie das Indexellipsoid beim Übergang beeinflußt wird. Die Indikatrix kann ihre Achsenverhältnisse sowie ihre Lage bezüglich des kristallographischen Achsensystems ändern. Zwei Möglichkeiten, die von Jahn und Dachs /2/ diskutiert wurden, seien hier angeführt:

a) Der Kristall ist oberhalb der Übergangstemperatur bereits optisch anisotrop; beim Übergang bleibt die optische Symmetrie erhalten.
b) Beim Übergang erniedrigt sich die optische Symmetrie des Kristalls. An einem speziellen Kristallschnitt tritt Doppelbrechung auf.

Der Fall a) ist vorwiegend bei magnetischen Übergängen realisiert. Hier zeigt das Striktionsmodell /2/, daß die Änderung der optischen Anisotropie (Doppelbrechung) unter gewissen, in der Nähe des Phasenübergangs stets erfüllten Bedingungen, proportional zur Spin-Paar-Korrelation $\langle S_i S_j \rangle$ ist. Die "magnetische" Doppelbrechung folgt dem Verlauf der magnetischen inneren Energie $\Delta n_m(T) \sim U_m(T)$; man mißt also Nah- und Fernordnung. Es hat sich gezeigt, daß die optische Untersuchungsmethode gerade bei niederdimensionalen Magneten der herkömmlichen spezifischen Wärmemessung überlegen sein kann

Zu Fall b) gibt die Doppelbrechung oberhalb der Übergangstemperatur keine Aussage über die Nahordnung, unterhalb T_c geht sie proportional zu einer Potenz des Ordnungsparameters.

Folgende Erklärung bietet sich hierfür an: In der höhersymmetrischen Phase bilden sich nahe T_c bereits geordnete Zustände, Cluster, der niedersymmetrischen Phase aus. Gekoppelt damit sind lokale Gitterverzerrungen und eine entsprechend niederdimensionale Indikatrix. Diese Cluster sind jedoch statistisch gemäß der Einstellmöglichkeiten der höhersymmetrischen Phase verteilt. Ein Lichtstrahl mittelt über eine große Anzahl von Clustern (Mikrodomänen) mit verschiedener Orientierung. Die resultierende Doppelbrechung ist Null. Erst in unmittelbarer Nähe des Übergangs, wenn die Clustergröße zunimmt und innere Verspannungen eine statistische Verteilung der Clusterorientierungen

behindern, kann sich die Nahordnung in einem leichten Anstieg in der Doppelbrechung bemerkbar machen (Vorordnungseffekte). Unterhalb T_c bilden sich makroskopische Domänen aus, deren Doppelbrechungsverlauf durch den Ordnungsparameter beschrieben werden kann.

Die Doppelbrechungsmessung wird durch die Zwillingsbildung beim Phasenübergang erheblich erschwert. In besonderen Fällen gelingt es, unter Annahme bestimmter Domänenverteilungen, aus Intensitätsmessungen (Aufbau Abb. 12 I) eine Aussage über den Ordnungsprozeß zu machen /12/. Genaue Untersuchungen sind nur unter dem Polarisationsmikroskop möglich /13/.

Phasenübergänge in optisch isotropen Systemen, die ohne Symmetrieänderung ablaufen (kubisch $\rightarrow$ kubisch), lassen sich mit der beschriebenen Anordnung ebenfalls nachweisen, wenn beim Übergang Depolarisationseffekte, Lichtstreuung an Domänen oder lokale Spannungsdoppelbrechung auftreten. Die Lichtstreuung an Domänen kann bei dicken Proben so stark werden, daß die Transmission auf nahezu Null abfällt.

IV. Untersuchung druckabhängiger struktureller Phasenübergänge

1. Phasenumwandlungen in $(CH_3NH_3)_2MnCl_4$

Die Substanzklasse $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MeCl_4$ (Me = Mn, Fe, Cd, Cu) kristallisiert in einer K_2MnF_4-ähnlichen Schichtstruktur. Zwischen den perowskitartigen Schichten aus $MeCl_6$-Oktaedern liegen die organischen Radikale $(C_nH_{2n+1}NH_3)$, die die Bindung der Schichten untereinander bewirken. Spezielles Interesse wurde diesem Substanztyp wegen seiner nahezu idealen zweidimensionalen magnetischen Eigenschaften entgegengebracht /14/. Die Materialien zeigen eine ganze Reihe von strukturellen Phasenübergängen, die teils vom Ordnungs-Unordnungstyp, teils displaziver Natur sind. So hat das im folgenden Druckexperiment untersuchte $(CH_3NH_3)_2MnCl_4$ im Temperaturbereich von 4 bis 400 K vier verschiedene Phasen /17/. In der folgenden Tabelle sind Übergangstemperatur, Kristallsystem und Art des Übergangs für Atmosphärendruck zusammengestellt.

93.7 K	256.5 K	393.8 K	
monoklin	tetragonal	orthorhombisch	tetragonal
	diskont.	diskont.	kont.

Wie sich aus Neutronenbeugungsuntersuchungen ergab /15/, ist die tetragonale Hochtemperaturphase eine ungeordnete Struktur vom K_2MnF_4-Typ, von dem die orthorhombische Raumtemperaturphase eine "Momentanaufnahme" darstellt. Während hier die Struktur durch eine dominierende N-H ... Cl-Wasserstoffbindung von 2.21 Å Bindungsabstand und zwei wesentlich schwächere von 2.52 Å bestimmt wird, sind in der tetragonalen Tieftemperaturphase alle drei vom NH_3-Molekül ausgehenden Wasserstoffbrücken mit H-Cl-Abständen von etwa 2.4 Å nahezu äquivalent /16/.

Wegen der Empfindlichkeit der Struktur auf die Länge der Wasserstoffbrücken sollte die Phasenübergangstemperatur stark druckabhängig sein. Untersucht wurden die beiden Phasenübergänge bei 256.5 K und bei 93.7 K, bei denen eine sprungartige Änderung der

Doppelbrechung (Phasenübergang erster Art) auftreten sollte. Die Einkristalle wurden parallel zur c-Achse durchstrahlt, so daß in der tetragonalen Phase keine Doppelbrechung auftrat /17/. Abbildung 13 zeigt für verschiedene Drucke Intensitätsmessungen zwischen gekreuzten Polarisatoren in Abhängigkeit von der Temperatur.

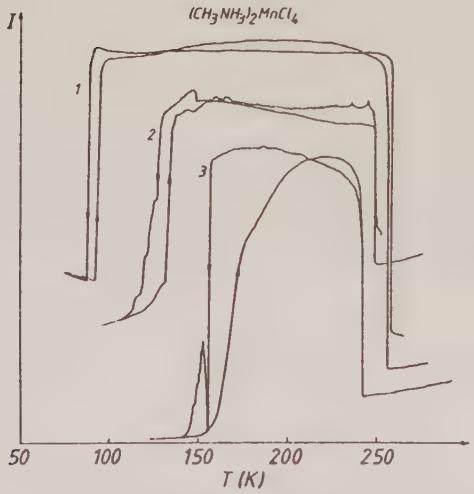


Abb. 13: Intensitätsmessungen bei drei verschiedenen Drucken unter Variation der Temperatur
1 P = 0 2 P = 4 k bar 3 P = 7.5 k bar

Als Lichtquelle diente eine Halogenlampe mit stabilisiertem Netzteil. Der Intensitätsabfall gerade in den doppelbrechenden tiefsymmetrischen Phasen wird durch Lichtstreuung an der extrem feinen Domänenstruktur verursacht. Die Zusammenstellung der erhaltenen Intensitätssprünge ergibt ein P-T-Phasendiagramm bis 9 k bar im Temperaturintervall 80 bis 300 K.

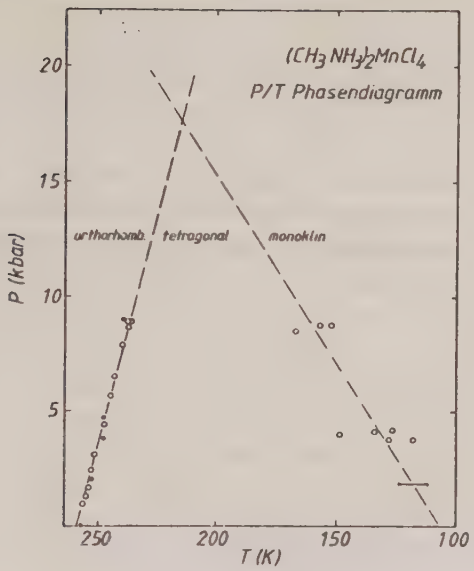


Abb. 14:

Mit zunehmendem hydrostatischem Druck wird der Existenzbereich der tetragonalen Phase eingeengt. Eine lineare Extrapolation der gemessenen Phasengrenzen würde ein Verschwinden der tetragonalen Phase bei etwa 18 k bar ergeben. Eine weitere Interpretation des gemessenen Phasendiagramms wurde wegen der Komplexität der Struktur nicht vorgenommen. Die sehr starke druckinduzierte Verschiebung der Phasengrenze ist als Besonderheit der Schichtstruktur und insbesondere dieser Substanz mit den eingebauten organischen Radikalen zu sehen.

Der anisotrope Gitteraufbau äußerte sich in einem weiteren Effekt. Im Verlauf der Messungen mit Druckvariation nahm die Lichtintensität ständig ab. Das Präparat verlor seine Transparenz und sah nach etwa 10 Meßzyklen metallisch glänzend aus. Mikroskopische Untersu-

chungen ergaben, daß bei Druckentlastung das in die Zwischenschichten eindiffundierte He-Gas äußere Schichten abspaltete und schließlich damit das metallische Aussehen des Kristalls verursachte.

2. Untersuchung druckabhängiger struktureller Phasenübergänge am K_2SnCl_6

Die Untersuchung struktureller Phasenübergänge am K_2SnCl_6 unter Anwendung hydrostatischer Drucke bot sich an, nachdem die Struktur (Abb. 15) bekannt ist und im Hause schon eine Anzahl von Arbeiten /18 - 20/ durchgeführt wurden.

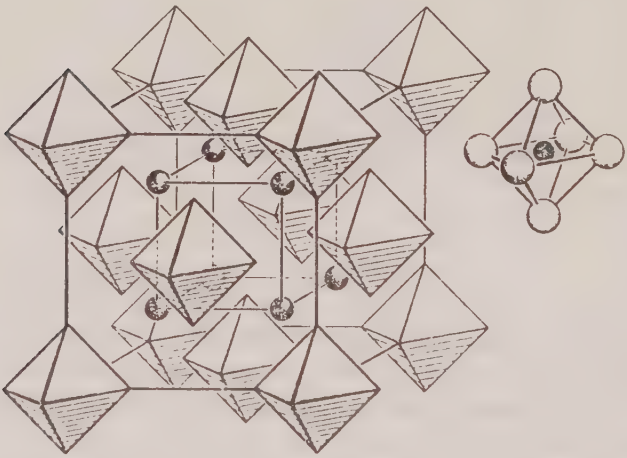


Abb. 15: Struktur des K_2SnCl_6 (nach D'Ans-Lax, 1970)
die kleinen Kugeln stellen das K dar, die Oktaeder das $SnCl_6$. Die $SnCl_6$-Gruppe ist in der kleinen Skizze dargestellt.
Die Strukturparameter sind: Sn: (4a) $\frac{}{}$ (0,0,0); F.C.
K : (8c) $\frac{}{}$ (1/4, 1/4, 1/4); F.C.
Cl: (24e) $\frac{}{}$ (u00,0u0,00u); F.C.
u = 0.245; a = 10.0 (25^0 C)

Die von Jeffrey /21/ gemessenen Phasenübergänge liegen bei 257 K und 264 K. Die Ergebnisse weisen auf eine Rotationsmode der $SnCl_6$-Oktaeder um Achsenparallelen der Bindung Sn-Cl hin, mit einem Rotationswinkel von 90^o in der kubischen Phase; dies kommt einem vollständigen Durchrotieren der $SnCl_6$-Oktaeder gleich. Diese Rotationsmode setzt nach Jeffrey an der Phasengrenze bei T = 257 K ein und geht bei T = 264 K in die kubische Phase über.

Nach einer Darstellung von Engel /22/ hängen bei Verbindungen mit der Summenformel $R_2^+R^{4+}Cl_6^-$ die Abweichungen von der kubischen Struktur vom Strukturparameter u des Anions (Cl^-) ab; u ist durch die Summe der Radien des Anions (Cl^-) und des Kations (R^{4+}) gegeben (siehe Abb. 15). Die Struktur wird instabil bei u = 0.25. Bei einem Cl-Radius von 1,81 Å ergibt sich ein kritischer Wert für den Kationenradius von 0,69 Å. Nach Engels gehört K_2SnCl_6 mit einem Ionenradius des Sn^{4+} von 0,71 Å zu den instabilen Strukturen dieses Typs.

Röntgenographische Messungen an Einkristallen von Kugler mit der "Dachs-Knorr-Kammer"/23/ zeigen eine orthorhombische Zwischenphase im Temperaturintervall 255 bis 261 K.

Neueste Messungen, vorgetragen auf der Frühjahrstagung 1980 der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Freudenstadt, untersuchen die strukturellen Phasenübergänge am K_2SnCl_6. Ultraschallmessungen von J. Pelzl /24/ ergeben einen Bereich der Mischphase im Temperaturbereich unterhalb Tc_1 = 262 K. Messungen der Doppelbrechung und der Depolarisation der Ramanstreuung von M. Hendrix /25/ in Abhängigkeit von der Temperatur zeigen einen starken Anstieg der Depolarisation unterhalb von Tc_1 = 262 K. Die Doppelbrechung nimmt hierbei entsprechend der auftretenden Symmetrieerniedrigung stark zu.

Druckabhängige Raman-Messungen von W. Henkel /26/ an der Substanz werden diskutiert als Einfluß der Volumenänderung sowie anharmonischer Wechselwirkung.

Mit den hier vorliegenden temperatur- und druckabhängigen Doppelbrechungsmessungen sollten die beiden strukturellen Phasenübergänge

von kubisch bei Zimmertemperatur über orthorhombisch hin zu monoklin im Tieftemperaturbereich untersucht werden. Die Messungen erfolgten als einfache Intensitätsmessung mit dem Präparat zwischen gekreuzten Nicols. Als Lichtquelle diente ein stabilisierter He-Ne-Laser. Abbildung 16 zeigt für Normaldruck den Temperaturgang der Intensität. Beim Phasenübergang kubisch-orthorhombisch tritt Aufhellung ein, der Übergang zur monoklinen Phase zeigt sich im steilen Abfall der Intensität.

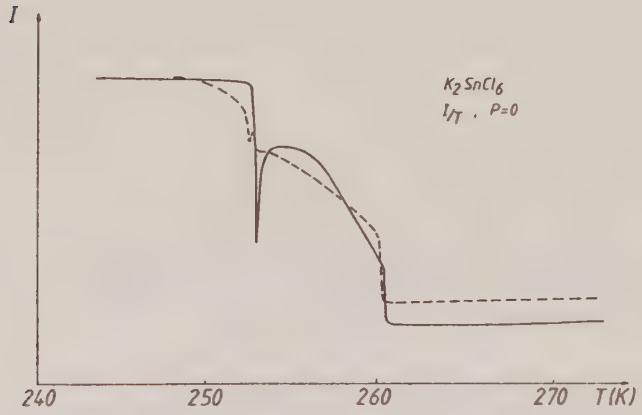


Abb. 16: Temperaturgang der Intensität am K_2SnCl_6

Ergebnisse für verschiedene Drucke bis 6.5 k bar sind in Abbildung 17 zusammengefaßt. Es zeigt sich, daß die orthorhombische Zwischenphase, die bei Normaldruck nur einen schmalen Stabilitätsbereich besitzt, bei Anwendung von Druck wesentlich stabilisiert wird.

Eine Erklärung für den Anstieg der Umwandlungstemperatur am Umwandlungspunkt kubisch-rhombisch bei Druckerhöhung ergeben Berechnungen zum Gitterpotential. Morfee /27/ und Ihringer zeigten, daß das elektrostatische Gitterpotential in der kubischen Phase nicht minimal ist. Die Tiefe des Potentialminimums bei phasengleicher Verdrehung der Oktaeder einer Ebene um Achsen senkrecht zur Ebene, ist

im wesentlichen vom Chlorparameter, den Gitterkonstanten und dem Abstoßungspotential zwischen Chlor und Kalium abhängig.

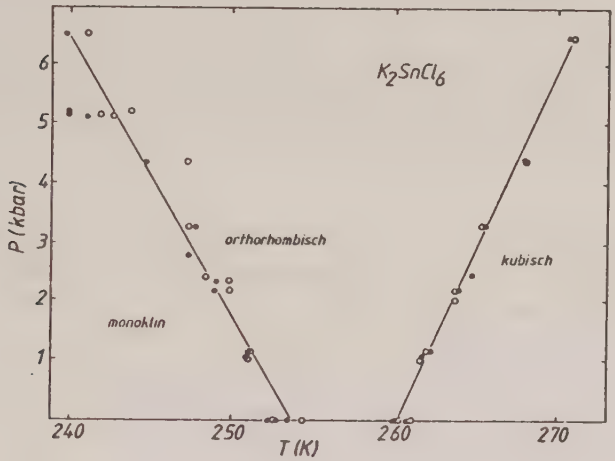


Abb. 17: P-T-Phasendiagramm des K_2SnCl_6

Bei abnehmenden Gitterkonstanten und wachsendem Chlorparameter nimmt die Tiefe des Potentialminimums für das ausgelenkte Oktaeder ab /20/. Die Gitterkontraktion durch hydrostatischen Druck führt bei Annahme starrer Oktaeder zu einer Vergrößerung des Chlorparameters. Hierdurch wird verständlich, daß mit zunehmendem Druck die Phase mit ausgelenkten Oktaedern bevorzugt wird. Dieses zeigt sich in der Verschiebung der Phasengrenze zwischen kubisch und orthorhombisch zu höheren Temperaturen. Offensichtlich wird diese orthorhombische Phase durch den Druck stabilisiert, denn zusätzlich wird die Phasengrenze zwischen orthorhombisch und monoklin mit zunehmendem Druck zu tieferen Temperaturen verschoben.

3. Die P-T-Phasendiagramme der Mischsysteme von NH_4(Cl, Br) und ND_4(Cl, Br)

3.1 Wechselwirkungsmechanismen und verallgemeinertes Phasendiagramm

Die Ammoniumhalogenide sind aufgrund ihrer einfachen Struktur und der verschiedenen Ordnungs-Unordnungsphänomene eine wichtige Modellsubstanz für das theoretische Verständnis von Phasenübergängen in Molekülkristallen.

Die Entdeckung eines trikritischen Punktes im P/T-Phasendiagramm des NH_4Cl und NH_4Br belebten die Diskussion um diese Substanz. An diesem Punkt ändert sich der Charakter des Phasenübergangs von kontinuierlich zu diskontinuierlich, das kritische Verhalten wird hierbei durch die Molekularfeldtheorie beschrieben. Ammoniumhalogenide sind weich, so daß die Anwendung von Druck einen relativ großen Einfluß auf die Molekülstruktur erwarten läßt.

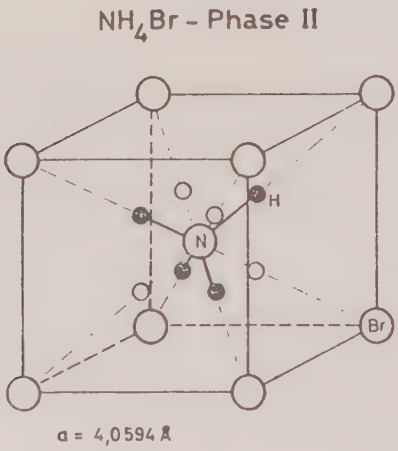


Abb. 18: Elementarzelle der kubisch ungeordneten β-Phase von NH_4Br. Die zwei möglichen Lagen der Wasserstoffe sind durch schwarze und weiße Kreise dargestellt.

Abbildung 18 zeigt die Struktur von NH_4Br in der einfachen kubischen β-Phase. Das tetraedrische Ammonium befindet sich in der Mitte eines Würfels, in dessen Eckpunkten die Bromionen sitzen. Die Wasserstoff- bzw. Deuteriumatome befinden sich auf der Verbindungslinie Stickstoff-Brom. Die beiden möglichen Positionen der Ammoniumtetraeder sind in der kubischen Phase statistisch verteilt. Ammoniumbromid besitzt folgende Phasen:

NH_4Br

γ Phase (NaCl-Struktur) ← 410 K → β Phase (CsCl-Struktur)
β Phase ← 234.8 K → μ Phase (tetragonal)
μ Phase ← 108 K 78 K → δ Phase (CsCl-Struktur)

ND_4Br

α Phase (NaCl-Struktur) 398.2 K → β Phase (CsCl-Struktur)
β Phase ← 216.4 K 215.85 K → μ Phase (tetragonal)
μ Phase ← 167.7 K 129.2 K → δ Phase (CsCl-Struktur)

Die zwei geordneten μ und δ-Phasen existieren bei tiefen Temperaturen. Die Einstellung der Ammoniumtetraeder ist maßgebend für die Struktur. In Analogie zu magnetischen Systemen spricht man von einem Ising-Spin-System. In der tetragonalen μ-Phase ordnen die Tetraeder antiparallel, während sie in der kubischen δ-Phase parallel ordnen, entsprechend spricht man von antiferro- oder ferrogeordneter Struktur. Der Stabilitätsbereich der tetragonalen μ-Phase zwischen der kubisch ungeordneten β-Phase und der kubisch geordneten δ-Phase läßt sich ausgezeichnet mit Hilfe der optischen Doppelbrechung bestimmen.

Zwei Wechselwirkungsarten wurden für die theoretische Erklärung der verschiedenen Modifikationen in Ansatz gebracht /28 - 31/, eine direkte Oktopol-Oktopol-Wechselwirkung zwischen den Tetraedern hat die parallele Ordnung zur Folge, während die antiferro-Ordnung als

Folge der indirekten Oktopol-Dipol-Oktopol-Wechselwirkung gesehen wird. Im letzten Fall erfolgt eine Polarisierung der Br⁻-Ionen. Nach Hüller /32 / beträgt die direkte Wechselwirkung mit den nächsten 6 Kationennachbarn

$$J_{ij} = J = \frac{I^2 3}{R^7}$$

mit I_3 = Oktopolmoment des NH_4+ Tetraeders und
$R = a_o$ = Abstand zum nächsten Kationennachbarn.
Die Oktopol-Oktopol-Wechselwirkung ist also proportional zu $\frac{1}{R^7}$ und damit im starken Maße abhängig von der Gittermetrik.

Die indirekte Oktopol-Dipol-Oktopol-Wechselwirkung ist proportional zu

$$\propto \frac{I_3^2}{R^{10}}$$

mit α = Polarisierbarkeit des Halogenions. Eine Theorie, die eine Abschätzung dieser beiden konkurrierenden Kräfte zuließe, existiert bisher nicht.

Eine Arbeit von Yamada deutet die Ordnung der NH_4+-Ionen der Ammoniumhalogenide am Modell einer Pseudospin-Phonon-Koppelung. Auch hier ist die direkte Oktopol-Wechselwirkung zwischen den Tetraedern Ursache für die Feroordnung, während die vorgeschlagene Spin-Phonon-Koppelung die antiparallele Ordnung begünstigt. So existieren zur Erklärung der indirekten Wechselwirkung zwei Modelle, ein elektrostatisches über das Dipolmoment des Halogenidions /32, 34/ und ein Modell mit einer Pseudo-Spin-Phonon-Koppelung /35 /.

Eine letzte Arbeit von Garland /33 / führt zu einer Interpretation der Ordnungs-Unordnungsphänomene unter Anwendung des Modells der Spin-Phonon-Koppelung mit Berücksichtigung der Theorie der Wasserstoffbrückenbindung / 35, 36 /. Diese Theorie steht in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den bisherigen Messungen an dieser Substanz. Neben der Variation der äußeren Parameter wie Druck und Temperatur läßt sich mit ihr die Wechselwirkung durch Variation innerer Parameter in verschiedenen Mischsystemen erklären, z.B. Substitution von H durch D oder des Ammoniumtetraeders durch kugelsymmetrische Kationen oder Br durch Cl und J.

Ein Großteil dieser Substitutionseffekte kann im Rahmen eines von Stevenson /37/ vorgeschlagenen generalisierten Phasendiagramms gedeutet werden.

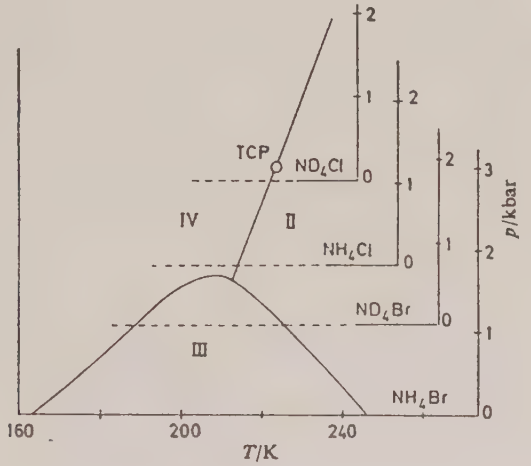


Abb. 19: Generalisiertes P-T-Phasendiagramm für NH_4Br, Cl nach Stevenson in einer neueren Darstellung von Hüller /47/. TCP bezeichnet die Lage des multikritischen Punkts /50/.

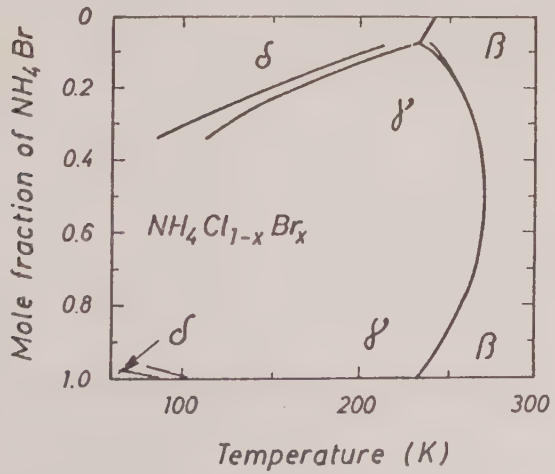


Abb. 20: x/T-Phasendiagramm von $NH_4Cl_{1-x}Br_x$ (Jahn et al. /48/)

Im generalisierten Phasendiagramm entsprechen die horizontalen Linien der Basis Druck 0 für die verschiedenen Verbindungen. Zum Vergleich dazu ist in der Abbildung 20 das x/T-Phasendiagramm für das Mischsystem Ammoniumchlorid-Bromid, gemessen von Jahn et al., angegeben. In diesem System nehmen die Abstände der Ionen wie die Polarisierbarkeit mit steigender Bromkonzentration zu. Bei einer Bromkonzentration von 25 % hat man dann für NH_4Cl einen theoretisch negativen Druckbereich von etwa 1.5 k bar erreicht.
Die von Jahn an dieser Mischkristallreihe begonnenen optischen Doppelbrechungsuntersuchungen sollten mit dieser Arbeit im Hochdruckbereich fortgesetzt werden.

Eine weitere Problemstellung war die Untersuchung des sogenannten negativen Isotopieeffekts am β - γ -Phasenübergang des $NH_{4-x}D_xBr$. Im allgemeinen zeigen Ordnungs-Unordnungsübergänge als Folge der Deuterierung eine Tendenz zu höheren Temperaturen. Beim Ammoniumbromid jedoch sinkt die Obergangstemperatur von 235 K auf 215 K. Eine Erklärung ist auch hierfür bisher nicht gegeben worden.

Die Messungen erfolgten an Kristallen, die im Hause aus wässriger Lösung unter Zusatz von Pektin gezogen wurden. Zur Verfügung standen folgende Konzentrationen:

$NH_4Cl_{1-x}Br_x$	x = 0
	x = 0.14
	x = 0.26
	x = 0.54
	x = 0.74
	x = 1
$ND_4Cl_{1-x}Br_x$	x = 0
	x = 0.12
	x = 0.45
	x = 0.8
	x = 1

Der Deuterierungsgrad, der bei allen Kristallen höher als 90 % lag, wie auch die Brom- und Chlorkonzentration wurde mit massenspektrometrischen Analysen des chemischen Zentralinstituts bestimmt.

3.2 Die Meßergebnisse

Der Übergangspunkt zwischen zwei Phasen wird als sprunghafte Intensitätsänderung wahrgenommen als Folge einsetzender oder verschwindender Doppelbrechung oder als Spannungsdoppelbrechungseffekt beispielsweise am Übergang von kubisch ungeordnet zu kubisch geordneter Phase im hohen Druckbereich. Hierbei ist jedoch ebenfalls die Deutung über Depolarisationseffekte bei einsetzender Domänenbildung am Übergangspunkt möglich. Für die präzise Ausmessung von Phasendiagrammen ist es wünschenswert, die Phasenlinien möglichst senkrecht zu durchschneiden. Mit der vorliegenden Apparatur ist es möglich, entweder Druck- oder Temperaturscans aufzunehmen. In den beiden folgenden Abbildungen soll dies beispielhaft gezeigt werden; und es sollen die Effekte beschrieben werden, die zu dem speziellen Intensitätsverlauf führen.

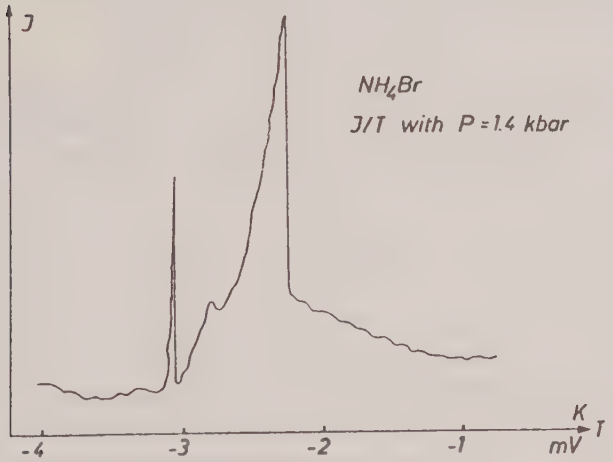


Abb. 21: I/T-Messung am NH_4Br für P = 1.4 k bar

Die Messung zeigt einen steilen Anstieg der Intensität bei einsetzender Doppelbrechung mit anschließendem Intensitätsabfall durch Mehrfachstreuung an den Domänen. Bei sinkender Temperatur nimmt die

Doppelbrechung und damit die Lichtstreuung bis zum Phasenübergang γ - α zu. Der scharfe Intensitätspeak tritt beim Übergang von tetragonal zu kubisch geordneter Phase auf. Die Aufhellung in einem schmalen Temperaturbereich erklärt sich aus der konkurrierenden Situation von verschwindenden Domänen einerseits, d.h. verschwindender Lichtstreuung, und gleichzeitigem Übergang zu kubisch geordneter Phase andererseits.

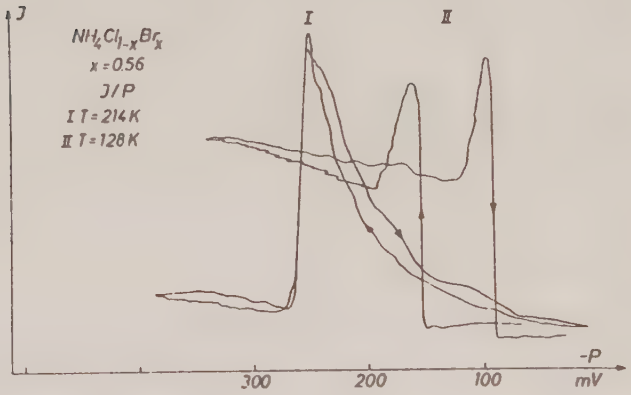


Abb. 22 : I/P-Messung am $NH_4Cl_{1-x}Br_x$ für x = 0.56.

In Abbildung 22 ist der Intensitätsverlauf bei Druckvariation für einen Mischkristall (x = 0.56) aufgenommen. Das Kurvenpaar I zeigt den Übergang von kubisch ungeordneter zu tetragonaler Phase bei T = 214 K, die Pfeile geben die Richtung der Drückänderung an. Kurvenpaar II zeigt den Übergang zwischen den beiden tetragonal und kubisch geordneten Phasen bei T = 128 K. Aus diesen Kurvenverläufen wird deutlich, daß der Übergang II diskontinuierlich ist und mit starker Hysterese kommt, während der Übergang I im Rahmen der Meßgenauigkeit hysteresefrei kommt. Die spezielle Kurvenform ist verursacht durch die Lichtstreuung an den Domänen.

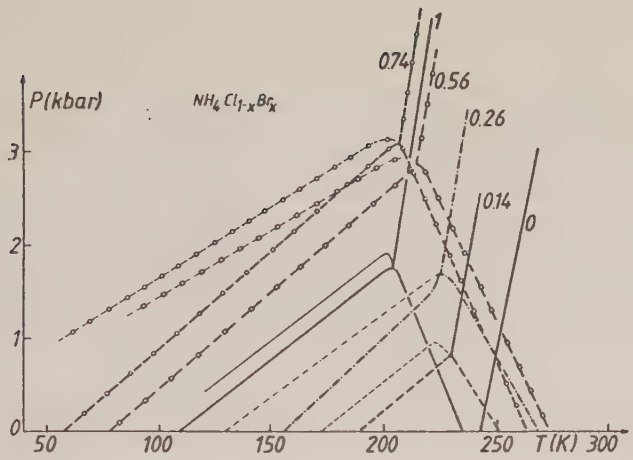


Abb. 23: Das $NH_4Cl_{1-x}Br_x$-Phasendiagramm für 6 verschiedene stöchiometrische Zusammensetzungen

Für jeden Mischkristall wurden eine Reihe von Druck- und Temperaturvariationsmessungen durchgeführt. In der Abbildung 23 sind die Phasendiagramme der verschiedenen NH_4(Cl, Br)-Mischkristalle zusammengestellt. Die Schar der Phasenübergänge weist eine Reihe von Gemeinsamkeiten auf: Für die β - α und β - γ -Phasenlinien gilt jeweils, daß sie nahezu parallel zueinander verlaufen und im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Hysterese aufweisen.
Der γ- α-Übergang ist für alle Konzentrationen stark diskontinuierlich. Auch hier verlaufen alle Linien annähernd parallel. Als Folge der einheitlichen Kurvenform genügt zur Charakterisierung eines speziellen Phasendiagramms die Position des Tripelpunktes.
Abbildung 24 zeigt die entsprechenden Messungen für ND_4(Cl, Br). Dieses Phasendiagramm ist bis auf eine Translation auf der Druck- und Temperaturskala gleich mit dem für die verschiedenen Verbindungen des $NH_4Cl_{1-x}Br_x$.

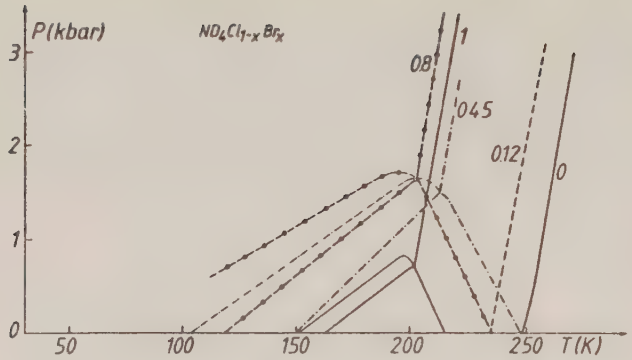


Abb. 24: Phasendiagramm des $ND_4Cl_{1-x}Br_x$ für 5 verschiedene stöchiometrische Zusammensetzungen

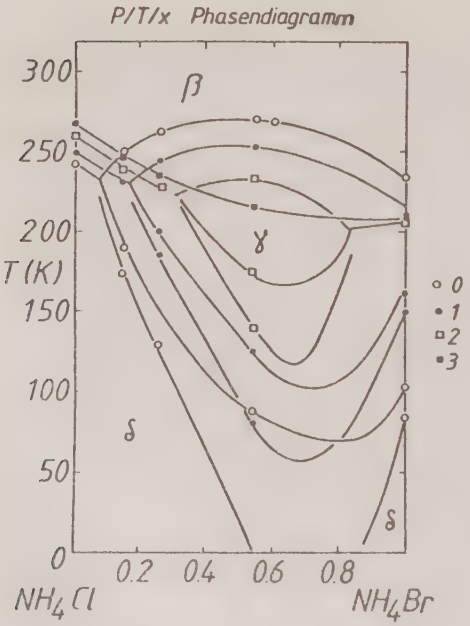


Abb. 25:
P-T-x-Phasendiagramm des $NH_4Cl_{1-x}Br_x$ für Druck = 0, 1, 2, 3 k bar

In der Abbildung 25 wurde der Versuch unternommen, aus den Ergebnissen des hydrierten Mischsystems an fünf Konzentrationen das gesamte P-T-x-Phasendiagramm zu erstellen.
Die Phasenlinie für NH_4Br bei 1 k bar entspricht annähernd der von ND_4Br bei Normaldruck. Die Substitution von H durch D erzeugt eine Gitterkontraktion, die einer Druckanwendung von etwa 1 k bar entspricht. Der große negative Isotopieeffekt am β- γ -Übergang der $NH_{4-x}D_xBr$-Mischkristalle läßt sich an diesem Phasendiagramm deuten und ebenso das Auftreten der tetragonalen γ -Phase beim NH_4Cl unter Druck.

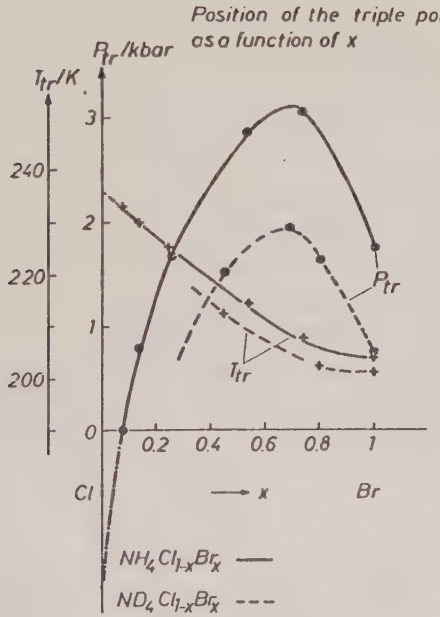


Abb. 26: Lage des Tripelpunktes für $NH_4Cl_{1-x}Br_x$ sowie für die deuterierte Mischreihe in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Druck

Die bereits von Jahn im X/T-Diagramm aufgezeigte Symmetrie des Phasendiagramms wird hier bei der Position des Tripelpunktes in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bestätigt. Sie liegt bei einer Bromkonzentration von etwa 60 %.
Dieses Verhalten läßt sich weder durch eine konzentrationsabhängige Volumenänderung noch durch eine Änderung der Polarisierbarkeit er-

klären. Die Hochdruckexperimente zeigen keinen Unterschied, ob Brom im NH_4Br durch Chlor oder Chlor im NH_4Cl durch Brom ersetzt wird.

Eine besondere Situation tritt am Tripelpunkt ein. Hier laufen drei Phasenlinien diskontinuierlicher Übergänge zusammen. Abbildung 27 zeigt schematisch die Hystereseverhältnisse für die Ammoniumhalogenide. Unterhalb des multikritischen Punktes (TCP) ist der β - δ-Übergang schwach diskontinuierlich; die Hysterese beträgt für NH_4Cl, das nach Abbildung 19 bei Atmosphärendruck nahe dem Tripelpunkt ist, etwa 0.3 K /49/. die Hystereseverhältnisse längs der β - γ -Linie wurden für NH_4Br von Press et al. /51/ mit Neutronenbeugung untersucht. Danach nimmt die Hysterese mit steigendem Druck erst bis auf 0.02 K ab, um zum Tripelpunkt hin zuzunehmen (0.3 K bei 1.2 k bar). Frühere Doppelbrechungsmessungen an NH_4(Br, Cl) bei Atmosphärendruck /13, 48/ ergaben als maximale β-γ-Hysterese am Tripelpunkt 3 K. Während die in dieser Arbeit zu den Verhältnissen längs der β-δ und β-γ-Linien wegen der zu geringen Hysteresen keine Aussagen gemacht werden können, gelang es, die Situation beim γ - δ -Übergang durch Druck- und Temperaturvariation genauer zu untersuchen. Aus Messungen bei P = konstant folgt, daß die Hysterese von 20 K bis zum Tripelpunkt gleich bleibt. Dagegen findet man für T = konstant Scans eine starke Einengung des metastabilen Bereichs bei Annäherung an den Tripelpunkt. Eine detaillierte Untersuchung der Hystereseverhältnisse soll noch durchgeführt werden.

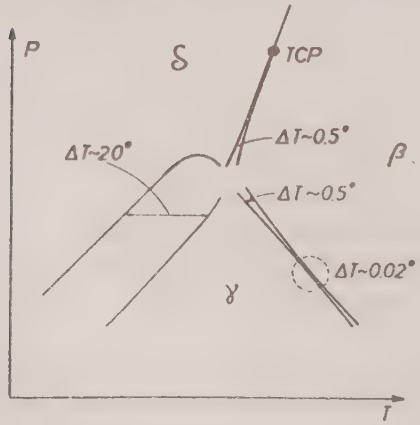


Abb. 27:
Phasengrenzen im Bereich des Tripelpunktes der Ammoniumhalogenide (schematisch)

Mit der erstellten Apparatur war es möglich, an der Modellsubstanz NH_4Br einige ergänzende Erkenntnisse zu gewinnen. Zur Vervollständigung des Phasendiagramms konnte am γ - α-Übergang ein Beitrag geliefert werden. Dieser verzögert, über ein großes Temperaturintervall verschmiert auftretende Übergang konnte im gesamten Existenzbereich untersucht werden.
Es gelang, den Einfluß des hydrostatischen Drucks auf die verschiedenen Mischsysteme der Ammoniumhalogenide nachzuweisen.
Die Position des Tripelpunkts des $NH_4Cl_{1-x}Br_x$ in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Druck wurde als kritische Größe zur Beurteilung des Verhaltens der Mischsysteme herangezogen. Der Druck des Tripelpunkts steigt von 0 bei x = 0.08 bis auf 3.1 k bar bei x = 0.7 an und sinkt dann wieder bis auf 1.7 k bar bei reinem NH_4Br ab. Die dazugehörenden Temperaturwerte sinken linear von 233 K bei x = 0.08 auf 209 K bei x = 0.7 und bleiben dann auch bei zunehmender Bromkonzentration annähernd konstant.

Eine Extrapolation der Meßwerte im P-x-Phasendiagramm ergibt einen Tripelpunkt für NH_4Cl bei einem negativen Druck von etwa 1.5 k bar.

Die Untersuchung der deuterierten Mischkristalle führte zu der Erkenntnis, daß sich an der Gestalt des Phasendiagramms kaum etwas ändert; es findet lediglich eine Verschiebung auf der Druckskala um 1.1 k bar zu höheren Werten statt sowie auf der Temperaturskala zu 5^0 niedrigeren Werten. Man kann das generalisierte Phasendiagramm, das bisher für NH_4Br, Cl und J galt, auch für die Mischsysteme und die deuterierten Varianten anwenden.
Der negative Isotopieeffekt des NH_4Br, die Verschiebung der Übergangstemperatur des β - γ -Übergangs zu niedrigeren Temperaturen trotz Vergrößerung des Oktopolmoments ist physikalisch nicht geklärt. Die Interpretation des x-P-T-Phasendiagramms zeigt, daß der sogenannte Isotopieeffekt die Konsequenz aus der Verschiebung der Druck- und Temperaturskala im Diagramm ist.

V. Untersuchung an zweidimensionalen Antiferromagneten

1. Druckexperiment an K_2CoF_4

1.1 Struktur und Eigenschaften

Die untersuchte Verbindung K_2CoF_4 gehört zur Substanzgruppe X_2MF_4 (mit X = K, Rb; M = Mn, Fe, Co, Ni), die als Modellsubstanzen für den zweidimensionalen Antiferromagnetismus gelten /14/. Das magnetische Verhalten läßt sich aus der kristallographischen Struktur (Abb. 28) in Verbindung mit der Elektronenkonfiguration des Übergangs-Metalls erklären.

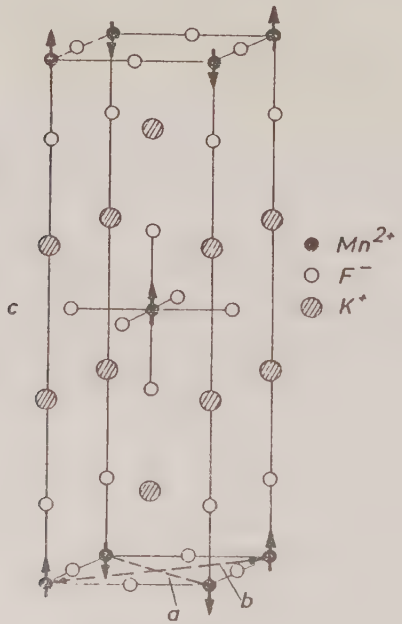


Abb. 28 : Allgemeine Struktur des X_2MF_4

Die tetragonale Struktur des K_2CoF_4 baut sich aus CoF_6-Oktaeder-Netzen auf, zwischen die in z-Richtung K-Schichten dazwischengeschoben sind. In den Schichten verläuft die magnetische Wechsel-

wirkung als Superaustausch über Co-F-Co. Im Fall antiferomagnetischer Ordnung innerhalb der Schichten können erst übernächste Schichten miteinander wechselwirken, da zwischen benachbarten Schichten wegen der besonderen Symmetrie sehr geringe resultierende Wechselwirkung auftritt. Die Wechselwirkung zwischen den Schichten J_i' ist wesentlich geringer als die innerhalb der Schichten J_i $J'/J \approx 10^{-6}$. Daraus resultiert das zweidimensionale magnetische Verhalten (d = 2). Die Art der magnetischen Wechselwirkung beschreibt man durch einen Spin-Hamilton-Operator

$$\mathcal{H} = -2J \sum_{i>j} \left(a\, s_i^z s_j^z + b\,(s_i^x s_j^x + s_i^y s_j^y)\right)$$

Es lassen sich drei Grenzfälle unterscheiden:

a = b = 1	der Heisenbergfall
a = 0, b = 1	das X-Y-Modell
a = 1, b = 0	das Ising-Modell

für deren magnetisches Verhalten beim Phasenübergang theoretische Vorhersagen gemacht wurden.

K_2CoF_4 gilt als vorzügliche Annäherung an das Ising-Modell. Das magnetische Ion Co^{2+} hat den Grundzustand $4F_{9/2}$. Kristallfeld und Spin-Bahn-Kopplung heben die Entartung auf. Der tiefliegende Zustand ist ein Dublett mit effektivem Spin $s = \frac{1}{2}$. Die beiden Einstellmöglichkeiten $\pm \frac{1}{2}$ bedingen das Ising-Modell.

K_2CoF_4 ordnet bei T_N = 107 K antiferomagnetisch mit der in Abbildung 28 gezeigten Spin-Anordnung parallel zur c-Achse.

Der Ising-Charakter wurde experimentell mit einer Reihe von Methoden nachgewiesen /14/.

1.2 Doppelbrechungsmessungen bei hohem Druck

Die Proportionalität zwischen magnetischer Doppelbrechung und magnetischer Energie ist erfüllt bei Systemen, deren magnetisches Verhalten durch eine dominierende Paarkorrelationsfunktion charakterisiert wird. Dies ist insbesondere bei niederdimensionalen Magneten der Fall /41/.

Der Temperaturverlauf der spezifischen Wärme für das zweidimensionale Ising-Modell wurde von Onsager /38/ exakt berechnet. Danach zeigt die magnetische spezifische Wärme eine symmetrische logarith-

mische Singularität. Messungen der spezifischen Wärme / 39 / und der magnetischen Doppelbrechung/40,45/bei Normaldruck sind im Einklang mit der Theorie.
Mit den hier durchgeführten Experimenten sollte geprüft werden, wie stark sich die magnetische Wechselwirkung bei Druck ändert und ob eine Abweichung vom Ising-Charakter eintritt.
Die Doppelbrechungsmessungen wurden mittels Lock-in-Technik (Abbildung 12 III) durchgeführt. Als Lichtquelle diente ein stabilisierter He-Ne-Laser, als Druckmedium He-Gas. Doppelbrechungsmessungen erfolgten bei Normaldruck, 1.45, 3.0 und 4.15 k bar. Abbildung 29 zeigt den Temperaturgang der Doppelbrechung von K_2CoF_4 für den Druck P = 0.

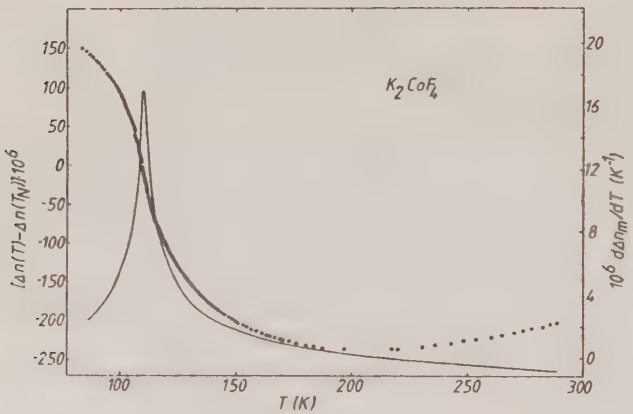


Abb. 29: Meßpunkte des Temperaturgangs der Doppelbrechung des K_2CoF_4 bei Normaldruck. Die durchgezogene Linie gibt den Kurvenverlauf der differenzierten (gefitteten) Doppelbrechungskurve wieder.

Die Doppelbrechungsänderung oberhalb von ca. 200 K gibt die Temperaturabhängigkeit der natürlichen Gitterdoppelbrechung wieder. Der Anstieg bei tieferen Temperaturen rührt von der magnetischen Nahordnung her. Der Übergang zu langreichweitiger Ordnung tritt am Phasenübergangspunkt im Wendepunkt des Verlaufs der Doppelbrechung

ein. Zur Bestimmung des Wendepunktes wurde an die Meßkurve eine Spline-Funktion angepaßt und diese differenziert. Sie zeigt die charakteristische λ-förmige Singularität der spezifischen Wärme.

Der Einfluß des hydrostatischen Drucks wird deutlich in den Abbildungen 30 und 31 . Diese Kurven sind in der Ordinate $\Delta n(T_N)$ normiert. In Abb. 31 verschiebt sich T_N als Funktion des Drucks zu höheren Temperaturen. Wie aus Abb. 30 folgt, ist die Absolutgröße der magnetischen Doppelbrechung praktisch druckunabhängig, die Temperaturabhängigkeit der Gitterdoppelbrechung nimmt jedoch mit steigendem Druck ab.

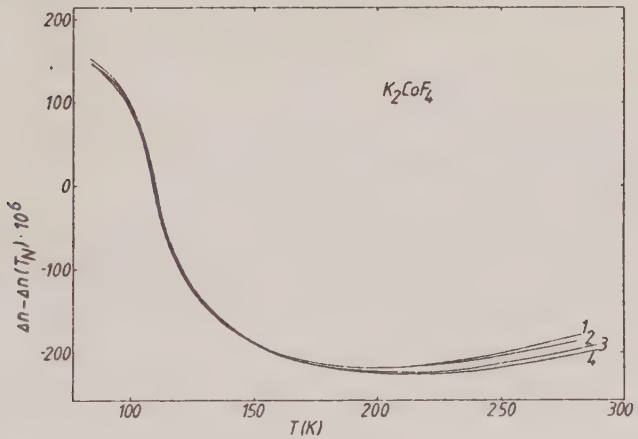


Abb. 30: Verlauf der Doppelbrechung am K_2CoF_4 bei 4 verschiedenen Drucken: 1 P = 0
2 P = 1.45 k bar
3 P = 3 k bar
4 P = 4.15 k bar

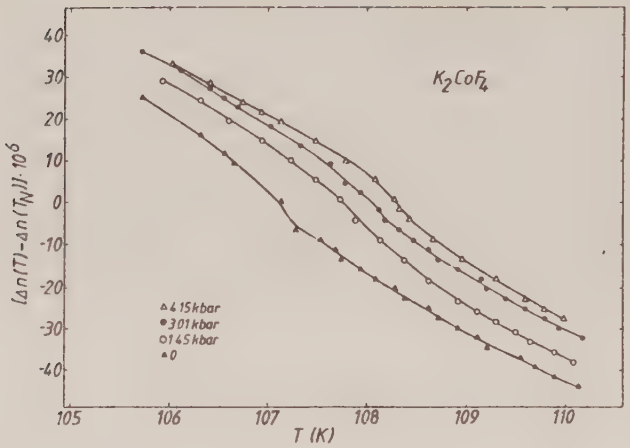


Abb. 31: Doppelbrechungsverlauf in der Nähe des Obergangspunktes für verschiedene Drucke

Zur Diskussion des kritischen Verhaltens der magnetischen Doppelbrechung wurde die von Onsager für die spezifische Wärme angegebene logarithmische Singularität integriert. Nach Anfügung von Korrekturtermen für den regulären Gitterbeitrag ergibt sich

$$\Delta n(T) = \Delta n(T_N) + A^{\pm}|\varepsilon| \ln|\varepsilon| + D|\varepsilon| + E^{\pm}\varepsilon^2$$

Dabei ist $\varepsilon = \frac{T-T_N}{T_N}$; $A^{\pm}$ kritische Amplituden für $T \gtrless T_N$; D, $E^{\pm}$ reguläre Terme.

Diese Beziehung wurde von Herrn Merkel mittels least-squares-Verfahren an die Meßwerte angepaßt. Die Tabelle gibt die Druckabhängigkeit der Neél-Temperatur und der kritischen Amplituden an.

In Abbildung 32 ist die ermittelte singuläre Doppelbrechung $\Delta n_s/|\varepsilon|$ über log $|\varepsilon|$ aufgetragen.

Das lineare Verhalten bestätigt die postulierte logarithmische Singularität für die spezifische Wärme im zweidimensionalen Ising-System.

P k bar	T_N K	A'	A
0	107.208	-429	-421
	± 0.02	± 19	± 20
1.45	107.809	-437	-460
	± 0.08	± 10	± 10
3	108.105	-421	-399
	± 0.05	± 10	± 12.3
4.15	108.355	-360	-391
	± 0.08	± 10	± 10

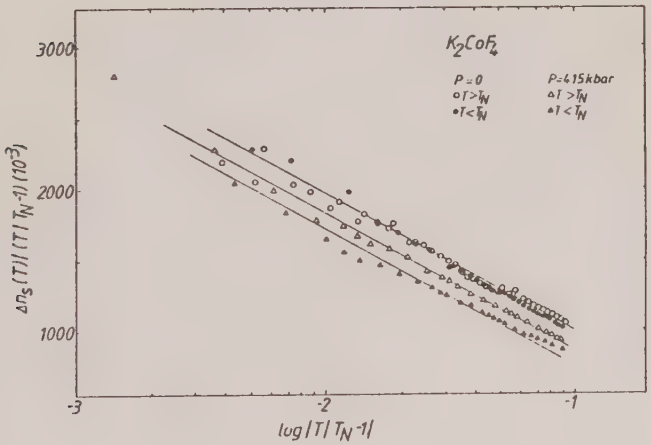


Abb. 32: Lineares Verhalten der ermittelten singulären Doppelbrechung

Die Druckabhängigkeit von T_N zeigt Abbildung 33 auf der folgenden Seite. Die Verschiebung beträgt ca. 0.3 K/k bar.

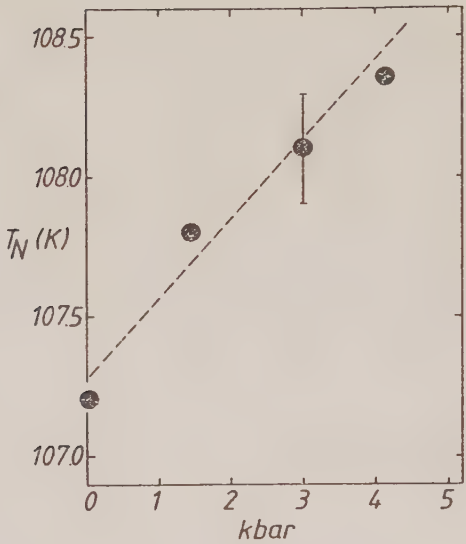


Abb. 33: Verschiebung des Neelpunktes beim K_2CoF_4 bei Druckanwendung

2. Antiferromagnetische Domänen in K_2FeF_4

K_2FeF_4 ist bei Raumtemperatur isomorph zu der im vorangehenden Kapitel besprochenen Co-Verbindung. Das magnetische Verhalten ist aus den oben ausgeführten Gründen zweidimensional. Im wesentlichen Unterschied zu K_2CoF_4 und den Mn- und Ni-Verbindungen stellt sich jedoch der Fe-Spin senkrecht zur tetragonalen Vorzugsachse parallel [110] und [1$\bar{1}$0]. Dafür sorgt in komplizierter Weise die Fe-Elektronenkonfiguration in Verbindung mit Kristallfeld und Spin-Bahn-Kopplung /42/. K_2FeF_4 kann deshalb näherungsweise als XY-Modell betrachtet werden /43/.

Der Eintritt von langreichweitiger antiferromagnetischer Ordnung bei T_N = 63 K führt also zur Aufhebung der vierzähligen Symmetrie und zu einer sehr schwachen orthorhombischen Verzerrung des Gitters. Es wird derzeit von anderen Experimentatoren /44/ versucht, diese Verzerrung auch mit der Röntgenbeugung zu beobachten. Im Rahmen einer Zulassungsarbeit von M. Weber /4/ wurden die optischen Eigenschaften dieses Systems mit dem entwickelten Tieftemperaturzusatz für das Polarisationsmikroskop eingehend studiert. Bei Abkühlung eines etwa 0.2 mm dicken (001)-Spalt-Plättchens beobachtet man bei 63 K das Auftreten von polysynthetischer Zwillingsbildung. Der Phasenumwandlungspunkt T_N = 63 K wurde mit Neutronenbeugungsexperimenten von Thurlings /46/ bestimmt. Als Folge der Verzwilligung bilden sich doppelbrechende Streifenmuster aus, die parallel zu den ursprünglichen tetragonalen Achsen laufen. Die Indikatrixhauptachsen liegen diagonal dazu, also parallel zu den Spin-Orientierungen 1110] und 1$\bar{1}\bar{1}$0].

Abbildung 34 zeigt Domänen in 450facher Vergrößerung, aufgenommen bei einer Temperatur von 10 K. Bei dieser Aufnahme wurde ein Quarzhilfsobjektiv "rot 1. Ordnung" verwendet, um die äußerst geringen Doppelbrechungseffekte als Farbumschläge deutlich sichtbar zu machen. Orange und blaue Zonen sind Bereiche, die zum Kompensator in Subtraktions- bzw. Additionsstellung stehen, sie zeigen das Vorliegen der beiden Orientierungszustände der magnetischen Momente in der Basisebene an. Rote Streifen entstehen als räumliche Überlagerung der beiden anderen.

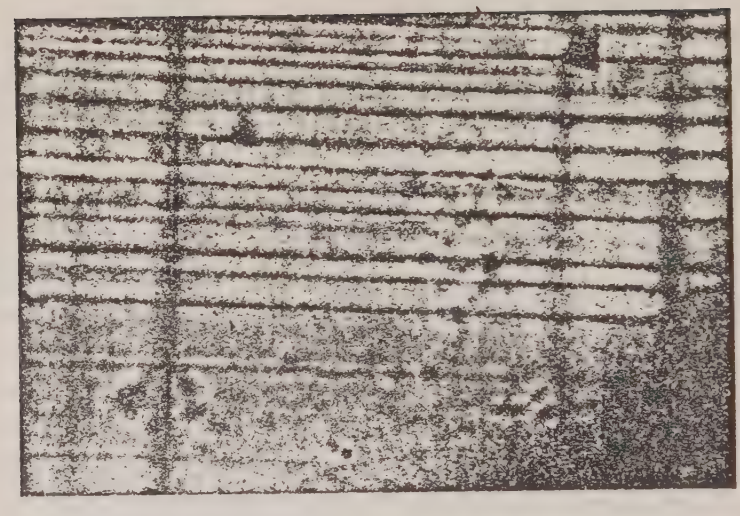


Abb. 34: Antiferromagnetische Domänen in K_2FeF_4

Die Ausdehnung der Domänen in Richtung senkrecht zu den Schichten ließ sich durch Fokussierung mit dem Mikroskop abschätzen. In der 0.2 mm dicken Probe konnten deutlich drei Schichten von Domänen übereinander festgestellt werden, deren Dicke zwischen 10 und 50 μm betrug. Das Durchfokussieren der Probe wird anhand der drei folgenden Fotographien dargestellt. Siehe Abbildung 35. Mehrmaliges Abkühlen führte zu einer Verfeinerung der Domänenstruktur. Die Domänenbreite läßt sich aus den Photographien direkt ermitteln, sie beträgt etwa 2 μm.

Mit dem Nachweis der antiferromagnetischen Domänen gelang es, das komplizierte magnetische Verhalten von K_2FeF_4 zu komplettieren. Bei hohen Temperaturen liegt ein zweidimensionales XY-System vor ($d = 2$, $D = 2$); in näherer Umgebung von T_N verhält sich K_2FeF_4 als zweidimensionales Ising-System ($d = 2$, $D = 1$); die beobachteten Domänen belegen, daß unmittelbar bei T_N noch der Übergang zu dreidimensionalem Verhalten ($d = 3$, $D = 1$) erfolgt.

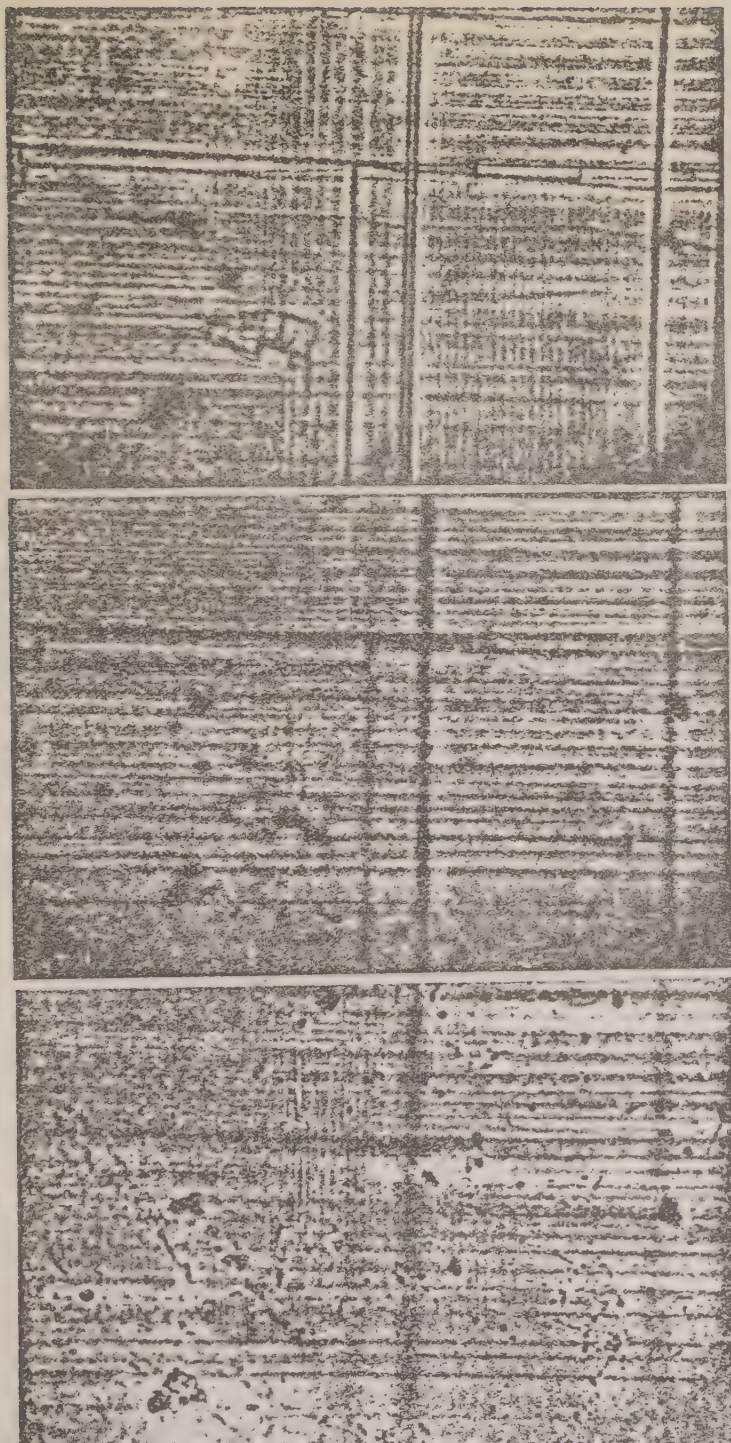


Abb. 35: Die drei fokussierten Ebenen in K_2FeF_4 geben die unterschiedliche Orientierung der Domänen wieder

VI. Zusammenfassung

Zur Untersuchung druck- und temperaturabhängiger Phasenübergänge in durchsichtigen Festkörpern wird eine Apparatur entwickelt, mit der sich im Temperaturbereich zwischen 80 und 400 K bei hydrostatischem Druck bis 10 k bar polarisationsoptische Messungen durchführen lassen. Die Lösung des zentralen Problems, nämlich die kalten druckbelasteten Fenster frei von Spannungsdoppelbrechung zu halten, gelingt unter Verwendung von Suprasil-Quarzglas als Fenstermaterial. Weiter wird als Zusatz zum Photo-Polarisationsmikroskop ein spezieller He-Gaskryostat gebaut, der im Temperaturbereich zwischen 4.2 und 350 K Vergrößerungen bis 240fach zuläßt. Kalte Fenster und Austauschgas sorgen für gute Homogenität der Probentemperatur.

Mit der Hochdruckanlage werden strukturelle und magnetische Phasenübergänge untersucht. Für $(CH_3NH_3)_2MnCl_4$ und K_2SnCl_6 wird der Stabilitätsbereich der tetragonalen bzw. orthorhombischen Zwischenphase bestimmt. Die Mischsysteme NH_4(Cl, Br) und ND_4(Cl, Br) werden ausführlich studiert. Es wird das Phasendiagramm für die kubisch ungeordnete (β), die tetragonal geordnete (γ) und die kubisch geordnete (α) Phase aufgenommen. Es gelingt, den stark diskontinuierlichen Übergang γ - α im P/T-Diagramm erstmals exakt festzulegen. Die Deuterierung bewirkt eine Verschiebung der P/T-Diagramme gegeneinander um etwa 1 k bar und 5 K. Daraus und aus der Form der Phasendiagramme läßt sich der sogenannte negative Isotopieeffekt in Ammoniumbromid verstehen.

Während bei den strukturellen Übergängen die Domäneneffekte keine quantitativen Doppelbrechungsmessungen zulassen, ist am zweidimensionalen Ising-Antiferromagneten K_2CoF_4 die exakte Vermessung des Doppelbrechungsganges möglich. Daraus läßt sich das druckabhängige kritische Verhalten der magnetischen spezifischen Wärme ableiten. dT_N/dP ergibt sich zu 0.3 K/k bar.

Die Funktionsfähigkeit des Mikroskop-Kryostaten zeigt sich bei der Untersuchung antiferromagnetischer Domänen an K_2FeF_4.

Literaturverzeichnis

/1/ E.M. Fischer, Rev.Mod.Phys., 46, 597, 1974

/2/ I.R. Jahn, H. Dachs, Z. Kristallogr. 136, 172-182, 1972

/3/ I.R. Jahn, Phys.Stat. Sol. (b) 681, 1973

/4/ H. Weber, Zulassungsarbeit, 1980

/5/ K. Vogt, Diplomarbeit, 1978

/6/ M. Verhein, Poster, Aachen, 1979

/7/ M. Verhein, Diplomarbeit, 1979

/8/ J. Gahm, Zeiss-Mitteilungen 3 (1964), 153-

/9/ I.R. Hollow, Internally Heated Pressure Vessels

/10/ P.W. Bridgman, The Physics of High Pressure, London, 1949, G. Bell and Sons

/11/ D.S. Tsiklis (1965) Handbook of Techniques in High Pressure Research and Engineering, New York, Plenum Press

/12/ D. Renz, H. Dachs, Z. Kristallogr. 136, 183, 1972

/13/ I.R. Jahn, I.H. Brunskill, R. Bausch, H. Dachs, J. Phys. c 8, 3280 (1975)

/14/ L.J. de Jongh, A.R. Miedema, Exp. on Simple M. Model Systems, Taylor and Francis Ltd., London 1974

/15/ G. Heger, D. Mullen, K. Knorr, Phys. Stat. Sol. (a) 31, 455, 1975

/16/ G. Heger, D. Mullen, K. Knorr, Phys. Stat. Sol (a) 35, 627, 1976

/17/ K. Knorr, I.R. Jahn, G. Heger, Solid State Comm. 15, 231, 1974

/18/ J. Ihringer, Acta Cryst. A 36, 89-96, 1980

/19/ J. Ihringer, Dissertation, Universität München, 1977

/20/ J. Ihringer, private Mitteilung, wird veröffentlicht 1980

/21/ K.R. Jeffrey, J. Magn. Reson. 7, 184-195, 1972

/22/ G. Engel, Z. Krist. 90, 341, 1933

/23/ H. Dachs, K. Knorr, J. of Appl. Krist. 5, 338, 1972

/24/ J. Pelzl, G.A. Saunders, K.H. Höck, DPG-Tagung 1980

/25/ M. Hendrix, W. Bertels, J. Pelzl, K.H. Höck, DPG-Tagung 1980

/26/ W. Henkel, J. Pelzl, H.D. Hochheimer, DPG-Tagung 1980

/27/ R.G.S. Morfee, L.A.K. Staveley, S.T. Walters, D.L. Wigley, J. Phys. Chem. Solids 13, 132-144, 1960

/28/ C.W. Garland, R.C. Leung, F.P. Missell, Phys. Rev. B 18, 4848, 1978

/29/ R.C. Leung, C. Zahradnik, C.W. Garland, Phys. Rev. B 19, 2612, 1979

/30/ C.W. Garland, R.C. Leung, C. Zahradnik, J. Chem. Phys. 71, 1979

/31/ T. Nagamiya, Proc. Phys. Math. Japan 24, 137, 1942; 25, 540, 1943

/32/ A. Hüller, Z. Phys. 254, 456, 1972; 270, 343, 1974

/33/ C.W. Garland, K.J. Lushington, R.C. Leung, J. Chem.Phys. 71, 3165, 1

/34/ V.G. Vaks and V.E. Schneider, Phys. Stat. Sol. (a) 35, 61, 1976

/35/ S. Bratoz, Advances in Quantum Chem. p 209, New York 1967

/36/ P. Schuster, G. Zundel, C. Sandarfy, The Hydrogen Bond, 1976

/37/ R. Stevenson, J. Chem. Phys. 34, 1757, 1961

/38/ L. Onsager, Phys. Rev. 65, 117, 1944

/39/ H. Ikeda, J. Hatta, M. Tanaka, J. Phys. Sol. Japan 40, 1976

/40/ K. Jio, M. Sakatani, K. Nagata, J. Phys. Sol. Japan 43, 1977

/41/ I.R. Jahn, K. Bittermann, Sol. State Comm. 13, 1897-1901, 1973

/42/ R.J. Birgeneau et al., Phys. Rev. 1, 2211, 1969

/43/ F. Macco, Solid State Comm. 26, 429-434, 1978

/44/ M. Oswald, K. Knorr, Private Mitteilungen

/45/ J. Merkel, Private Mitteilung

/46/ M.P.H. Thurlings, Solid State Comm. 27, 1289-1292, 1978

/47/ A. Hüller, Faraday Discussion 1979, Paper 69/6

/48/ I.R. Jahn, E. Neumann, Solid State Comm. 12 721-726, 1973

/49/ S. Steinbrener, Dissertation, Würzburg 1979

/50/ W.B. Yelon, Anharmonic Lattices, Structural Transitions and Melting Ed. T.Riste (Noordhoff-Leiden 1974), 254-274

Lieferquellenverzeichnis

a) Vacuumschmelze, 6450 Hanau

b) Deutsche Beryllium GmbH, 6370 Oberursel

c) Armco Steel Corp., Middleton, Ohio, USA

d) High Pressur Equipment, Erie, Penns., USA

e) Autoclave Engineers Inc., Erie, Penns., USA

f) Schmidt, Kranz & Co., Zorge/Südharz

g) Dr. Staiger und Mohilo, Schorndorf/Württ.

h) Ernst Fr. Weinz, Industrieedelsteinfabrik, 658 Idar-Oberstein 2

i) Badische Industrieidelsteingesellschaft, 7807 Elrach

j) De Beers, Industriediamanten, 4 Düsseldorf

k) Quarzschmelze Heraeus, 645 Hanau

l) Schott, 65 Mainz

m) Dr. Georg Maurer, 7442 Neuffen/Württ.

n) Hydrovane Kompressoren GmbH, 5 Köln

o) Maschinenfabrik Friedrich Nagel OHG, 7441 Grötzingen

p) Nova Swiss, CH-8307 Effretikon

q) Dunze-Hochdrucktechnik, 6242 Kronberg im Taunus

Herrn Prof. Dr. H. Dachs danke ich für die Anregung und Förderung dieser Arbeit und sein Verständnis für die vielschichtigen Probleme, ebenso Herrn Prof. Dr. W. Prandl, der es mir ermöglichte, die Arbeit in Tübingen abzuschließen.

Mein Dank gilt ferner Herrn Dr. I.R. Jahn für stetige Hilfsbereitschaft, wertvolle Diskussionen und Ratschläge.

Ohne die Unterstützung der Mitarbeiter des Instituts für Kristallographie, voran die Mitarbeiter der mechanischen Werkstatt, wäre die Durchführung dieser Arbeit nicht möglich gewesen. Hier gilt mein Dank vor allem Herrn Rilling, der mir stets hilfsbereit und konstruktiv bei der Vielzahl technischer Schwierigkeiten zur Seite stand.

Den Herren Ihringer, Knorr und Merkel danke ich für ihren sachverständigen Rat.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für ihre apparative Unterstützung gedankt, Herrn Dr. Tödheide von der Universität Karlsruhe für die Möglichkeit der Druckeichung sowie der Firma De Beers für die kostenlose Bereitstellung der Diamantfenster.

Doch zum Schluß möchte ich ganz besonders meiner Frau danken für die Geduld und für das Verständnis während der Jahre dieser Arbeit.

Lebenslauf

geboren:	23. März 1940 in Magdeburg
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Eltern:	Günther Krüger, Lehrer Ursula Krüger geb. Becker, Kindergärtnerin
Familienstand:	verheiratet seit 18. Juli 1969 mit Sabine Krüger geb. Meier, Gymnasialrätin
Kinder:	2. Juli 1975 Geburt der Tochter Corinna 26. August 1977 Geburt der Tochter Katrin
Anschrift:	Ahornweg 12, 7400 Tübingen

Ausbildung und Berufstätigkeit

1947 - 1951	Grundschule Groß Brunsrode
1951 - 1955	Franzsche-Feld-Schule, Braunschweig
1955 - 1958	Mittelschule Augustplatz, Braunschweig
1958 - 1961	Lehre als Mechaniker
1962 - 1964	Braunschweig-Kolleg (2. Bildungsweg)
1964 - 1968	Physikstudium an der Technischen Universität Braunschweig
1968 - 1972	Physikstudium an der Universität Tübingen
1972 - 1980	Doktorand der Fakultät für Physik der Universität Tübingen, Institut für Kristallographie; die Themenstellung erfolgte durch Prof. Dr. H. Dachs.
1.1.1973	Fakultätsassistent der Fakultät für Physik
Mai 1980	Ernennung zum Akademischen Rat

Ausbildungsabschlüsse

1958	Mittlere Reife
1961	Gesellenprüfung als Mechaniker
1964	Abitur
1967	Physik Vordiplom
1972	Physik Diplom; Diplomarbeit über das Thema "Züchtung und Untersuchung von Einkristallen"

Meine akademischen Lehrer waren:

Auwärter, Baumann, Braunbek, Breitling, Cario, Dachs, Hartmann, Hornfeck, Hübner, Justi, Kanold, Kertz, Keßler, Kowalski, Krüger, Möllenstedt, Mühleisen, Prandl, Schief, Schmid, Schwink, Seiler, Simon, Sommer, Stumpf, Tamaschke, Wildermuth, Wittern.

Wulf Dietrich Krüger